日機連 17 環境安全－2

平成１７年度
環境負荷物質（ダイオキシン類等）の
簡易測定技術に関する調査報告書

平成１８年３月

社団法人　日本機械工業連合会

社団法人　産 業 と 環 境 の 会

序

近年、技術の発展と社会との共存に対する課題がクローズアップされ、機械工業においても環境問題、安全問題が注目を浴びるようになってきております。環境問題では、平成１７年に京都議定書が発効し、排出権取引やＣＤＭなどの柔軟性措置に関連した新ビジネスの動きも本格化し、政府や産業界は温室効果ガスの削減目標の達成に向けた取り組みを強化しているところです。また、欧州化学物質規制をはじめとする環境規制もその一部が発効し、その対応策が新たな課題となり、新たなビジネスチャンスとも考えられます。

他方、安全問題も、ＥＵにおけるＣＥマーキング制度の実施や、平成１３年には厚生労働省から「機械の包括的な安全基準に関する指針」が通達として出され、機械工業にとってきわめて重要な課題となっております。

海外では欧米諸国を中心に環境・安全に配慮した機械を求める気運の高まりから、それに伴う基準、法整備も進みつつあり、グローバルな事業展開を進めている我が国機械工業にとって、この動きに遅れることは死活問題であり早急な対処が求められております。

こうした内外の情勢に対応するため、当会では環境問題や機械標準化に係わる事業を発展させて、環境・社会との共存を重視する機械工業のあり方を追求するため、早期からこの課題に取組み調査研究を行って参りました。平成１７年度には、海外環境動向に関する情報の収集と分析、環境適合設計の標準化、それぞれの機械の環境・安全対策の策定など具体的課題を掲げて活動を進めてきました。

こうした背景に鑑み、当会では機械工業の環境・安全対策のテーマの一つとして社団法人産業と環境の会に「環境負荷物質（ダイオキシン類等）の簡易測定技術に関する調査」を調査委託いたしました。本報告書は、この研究成果であり、関係各位のご参考に寄与すれば幸甚です。

平成１８年３月

社団法人　日本機械工業連合会

会　長　　金　井　　務

はじめに

近年、PRTR（環境汚染物質排出移動登録）制度に基づき化学物質の移動量及び排出量データの届出義務が事業者に課せられたことや、ISO14001 取得に伴う事業者が自主的に環境調査を実施などにより、事業者が環境中（水、大気及び土壌等）の環境負荷物質等を測定する機会が増加しています。

一方で、多種多様にわたる環境負荷物質について、公定法による測定を実施することは、事業者にとって大きな負担となっています。すなわち、測定方法について国が定める公定法は、測定に関する精度や信頼性が高い一方で、ダイオキシン類や低濃度 PCB 等の微量な化学物質については複雑な操作と高度な技術を要するため、測定に多大な時間と費用を要します。そのため、簡易で安価な測定法や測定技術の開発に対する事業者の需要が非常に高く、欧米諸国では簡易測定法の採用や簡易測定技術の開発が進んでいます。

我が国でも一部の物質について国や自治体による簡易測定法の採用や技術開発促進が検討されていますが、今後いっそうの制度的推進が期待されているところです。とりわけ簡易測定へのニーズが高いダイオキシン類については、超微量な化学物質であることから公定測定法に要する費用と時間が多大であり、簡易測定法の策定及び簡易測定技術の開発が急務とされています。

かかる状況を踏まえ、本報告書では、環境負荷物質の簡易測定及び技術開発の動向、産業界のニーズ及び国内の制度検討状況について調査するとともに、簡易測定技術の需要が今後非常に高まると予想されるダイオキシン類等に関して、簡易測定の国内外の動向について調査を実施し、とりまとめを行いました。

本報告書が、今後の環境測定の技術向上及び環境測定による環境負荷削減対策推進の一助となれば幸いです。

最後に、本調査研究を推進するにあたり、多大なご協力を賜った関係各位に深甚の謝意を表す次第であります。

平成 18 年 3 月

社団法人産業と環境の会
副会長
会長代行　服部　拓也

目次

第1章　簡易測定及び簡易測定技術の導入状況

1.1　簡易測定法の概要と導入の背景

近年、環境測定の分野において、簡易測定法に対する注目が高まっている。法令で定められた公定法よりもコストが安価で測定結果がすぐに判明するなどの利点が多く、従来から公定法の補助として活用されてきた。

測定方法が法令や JIS によって定められている「公定法」は、一般的に、測定結果の精度と正確性が重視されるため、精密な測定機器による複雑な測定工程を要する。特に、ダイオキシン類や低濃度 PCB 等、ごく微量の化学物質を測定するためには、クリーンルームなどの大がかりな設備や高精度の測定機器が必要とされる。

また、公定法での測定は複雑であり、専門の測定機関や熟練した技術者でないと測定が難しい。測定の工程が複雑な分、測定結果が判明するまでにも長い時間を要する。さらに、微量の物質の測定法はコストが高額であり、測定機器や測定のための設備などの高価なイニシャル・コストに、試薬などのランニング・コストや測定機関や測定専門者の人的コストが加われば、測定に係る金額は相当なものとなる。

これに対して簡易測定法は、安価なコストですぐに結果が判明するという利点がある。従来、簡易測定法は測定精度の信頼性の問題で、公定法の補助など限られた分野で利用されるだけだったが、近年になって簡易測定法の精度が向上し、環境測定のさまざまな場面で簡易測定法の利用範囲が広がりつつある。

一方で、ダイオキシン類測定の分野などで、国が簡易測定法を公定法として認めるための検討が始まっているものの、検討はまだ一部の測定分野にとどまっているため、簡易測定法に対する利用者の信頼度はまだ不十分な状況にある。

ここでは、簡易測定法の概要と導入の背景について述べる。

1.1.1　環境測定契機の増加について

公定法との関係以外で、簡易測定への注目が高まっている要因のひとつとして、環境測定そのものの契機が増加していることも挙げられる。

近年、化学物質の種類と使用量は増え続けており、大気や水など環境中に排出された際の生態系や人体に対する影響が懸念されている。特にダイオキシン類や PCB といった物

質は、微量であっても毒性が強く難分解性で蓄積性が高いため、生体に与える影響が大きく、社会問題にまで発展した。

こうした化学物質に対する懸念の高まりを背景として、化学物質管理を目的とした法規制による対策が進められ、それに伴い環境測定の契機が増加している。とりわけ平成 11 年のダイオキシン類対策特別措置法の制定後には、環境測定の需要が急増した。

その後も国内外で新たな種類の環境規制が制定され、それに対応する環境測定の需要が増えている。例えば国内では土壌汚染対策法、国外ではＥＵの RoHS 指令等があり、新たな測定分野に関する測定ニーズが年々増加している。

また、従来の規制対応だけではなく、企業の自主的な環境対策に係る環境測定の契機も増加している。ＣＳＲ（企業の社会的責任）やコンプライアンス（規制遵守）などの企業倫理が浸透するにつれて、環境保全に対する企業の責任意識が高まり、自主的対策を率先して実施する企業が増えている。例えば、土壌汚染対策法では、原則として工場や事業場の操業中に汚染調査や浄化対策を実施する義務はないが、実際には操業中の敷地を自主的に調査している企業が多い。

このように環境測定そのものの契機が増加し、測定に係るコストと負荷が増大するため、公定法よりも安価で簡単な簡易測定法が注目されている。

1.1.2　簡易測定の利用範囲

簡易測定法の長所は一般的に、公定法に比べて安価であること、測定が容易であること、測定結果がすぐに判明することである。短所としては、精密な測定方法に比べて、測定精度や測定範囲がやや緩くなるというものだろう。もちろん、これらはあくまでも一般的な傾向であって、簡易測定法であっても高価な機器はあるし、公定法に比べてほとんど測定精度に遜色ないものもある。

簡易測定法の利用範囲としてもっとも一般的なのは、スクリーニングとしての利用であろう。スクリーニングとは「ふるい分け」の意味であり、事前調査によってあらかじめ汚染物質の種類や汚染範囲等について大まかな見当をつけることである。汚染程度の精密な測定よりもまず汚染の有無自体をおおまかに知りたい場合や、測定を要する汚染範囲が広大な場合に、汚染の範囲を限定するための手法としてスクリーニングは有効である。

最近は特に米国においてスクリーニングの考え方が定着しており、簡易の計測器や安価な分析方法が開発されてきている。日本ではなかなかこの考え方は受け入れられていないが、多くの現場でダイオキシンの簡易分析や PCB の簡易測定といった要求が出始めてい

る。

また、同時にオンサイト分析の要求も高まっており、分離分析をはじめ質量分析計や蛍光Ｘ線装置などの小型軽量化を行った装置が出始めてきている。簡易測定は土壌汚染などのオンサイトでの測定にも用いられる。簡易測定法の測定機器の中には、持ち運びに手軽な上、その場（オンサイト）ですぐに測定結果が判明する種類のものがある。例えば汚染範囲が広大な場合、現地で汚染の有無や汚染範囲についてすぐに結果が判明すれば、測定の効率が飛躍的に向上する。

簡易測定法は、公定法の代替として用いられることもある。中小企業などでは、測定コストと専門知識が要求される公定法による測定を実行できる人材を確保できないことが問題になる。また、例えばＰＲＴＲ制度は環境中への化学物質排出量等を事業所ごとに届け出る制度であるが、対象となる物質は 354 物質である。多種多様な化学物質の中には、公定法が存在しないものや、低濃度でしか存在せず高精度な機器による高度な分析手法しかないものが多々あり、さまざまな測定ニーズに対応するためには簡易分析技術の確立及び普及が喫緊の課題となっている。

学校や地域での環境教育にも簡易測定が利用されている。地球温暖化問題や化学物質の問題は、地域や学校での環境教育が重要になる。その際、身近な環境を実際に測定することで、イメージが明確になり、環境問題に対する意識を高める効果が期待できる。安価で操作が容易な環境測定装置があれば、環境教育にも活用することができる。

最後に、簡易測定法であるものの、今後公定法としての採用が期待されるものがある。現在、国等においても、環境測定に関して、公定法以外の簡易な測定法を認める動きが出てきている（表 1-1)。

表 1-1　国等の簡易測定法の導入状況

物質等	簡易測定法の導入状況
ダイオキシン類	環境省が公定法に代替できる生物検定法等について「ダイオキシン類の測定における簡易測定法導入のあり方について」中環審で答申（平成 16 年 7 月)。国土交通省や厚生労働省も同様の検討を実施。
低濃度 PCB	経済産業省及び環境省で簡易測定技術を公募し、現在評価検討中。
水質総量規制における窒素・りん	環境省「水質総量規制制度における窒素含有量及びりん含有量に係る汚濁負荷量の測定方法の追加について」(告示改正）で、窒素・りんの簡易測定法を認めた（平成 16 年 3 月)。

排ガスの VOC	環境省揮発性有機化合物（VOC）排出抑制検討会（平成 15 年 12 月）で、排出濃度の測定する FID を用いた測定以外に、事業者における自主的な測定を促すため、簡易な測定方法を行うことができるように検討が必要と報告されている。
WEEE/RoHS 指令	国際電気標準会議（IEC）で RoHS 指令に関する分析試験法として、蛍光Ｘ線分析装置による測定法等が検討予定。

1.2　産業界における簡易測定法の導入状況

法令に基づく環境測定の場合、産業界の大手では一般的に、第三者測定機関に測定を発注する事例が増えつつある。これは、法令に基づく測定に環境計量士の計量証明書が必要になることと、第三者が測定を実施することで測定の信頼性を担保するためである。企業側でも、定められた頻度で自社測定を行い、第三者による測定結果との照合を行っている。

これに対し、簡易測定法を公定法の補助的手段として用いるケースは多い。公定法に定められた測定箇所や測定回数以外で自主的な測定を実施する場合等に、簡易測定法に基づく測定を実施するケースである。また、例えばある装置メーカーでは、客先に環境測定機器（ＧＣ／ＭＳ等）を納入する際に、機器が正常に動作するかどうかを確認するために、簡易測定法を用いる場合があるという。公定法では結果判明に数週間かかる場合もあるため、結果がすぐに判明する簡易測定法が便利である。また、客先にスペアの測定装置がない場合には、持ち運びのできる簡易測定機器を用いることもできる。

最近では、土壌汚染対策法に基づく汚染調査などで、精密な測定法の前段階として、スクリーニングを行うために簡易測定法を利用する事例が増加している。また、家電メーカーなどでは欧州の RoHS 指令に対応するため、グループ子会社や発注先の部品メーカー等に対して、RoHS 指令に対応するためのガイドラインを策定している。
例えば、日立グループが作成している「RoHS 指令対応　カドミウム・鉛・水銀・六価クロム・臭素系難燃剤（PBB・PBDE）の分析ガイドライン Ver.　1.0」では、対象物質の詳細分析を実施する前に、簡易分析法による測定でスクリーニングを行うことを定めている（図 1-1 参照）。

また、その他のメーカーでも EU の指令に対応するため、重金属や化学物質の測定方法を定め、スクリーニング手段として簡易測定法を採用している。

分析基本フローは、蛍光 X 線分析法による簡易分析を実施し、簡易分析結果で良否判定不可の場合は、詳細分析を実施する手順とする。分析方法と分析基本フローは、次のとおりである。

（1）分析方法

物質名	分析方法	
	簡易分析法	詳細分析法
カドミウム(Cd)	・エネルギー分散型蛍光 X 線分析法 ・波長分散型蛍光 X 線分析法	・誘導結合プラズマ発光分光分析法 ・誘導結合プラズマ質量分析法 ・原子吸光分析法
鉛(Pb)		
水銀(Hg)		・加熱気化原子吸光分析法 ・還元気化原子吸光分析法
六価クロム(Cr^{6+})	・エネルギー分散型蛍光 X 線分析法 （ただし、全クロム量の測定） ・波長分散型蛍光 X 線分析法 （ただし、全クロム量の測定） ・パックテスト法	・ジフェニルカルバジド吸光光度法 ・イオンクロマトグラフ分析法
PBB、PBDE	・エネルギー分散型蛍光 X 線分析法 （ただし、全ブロム量の測定） ・波長分散型蛍光 X 線分析法 （ただし、全ブロム量の測定） ・フーリエ変換赤外分光光度法	・ガスクロマトグラフ質量分析法

図 1-1　日立グループのガイドラインより

出典：日立製作所㈱「RoHS 指令対応　カドミウム・鉛・水銀・六価クロム・臭素難燃剤の分析ガイドライン Ver1.0」

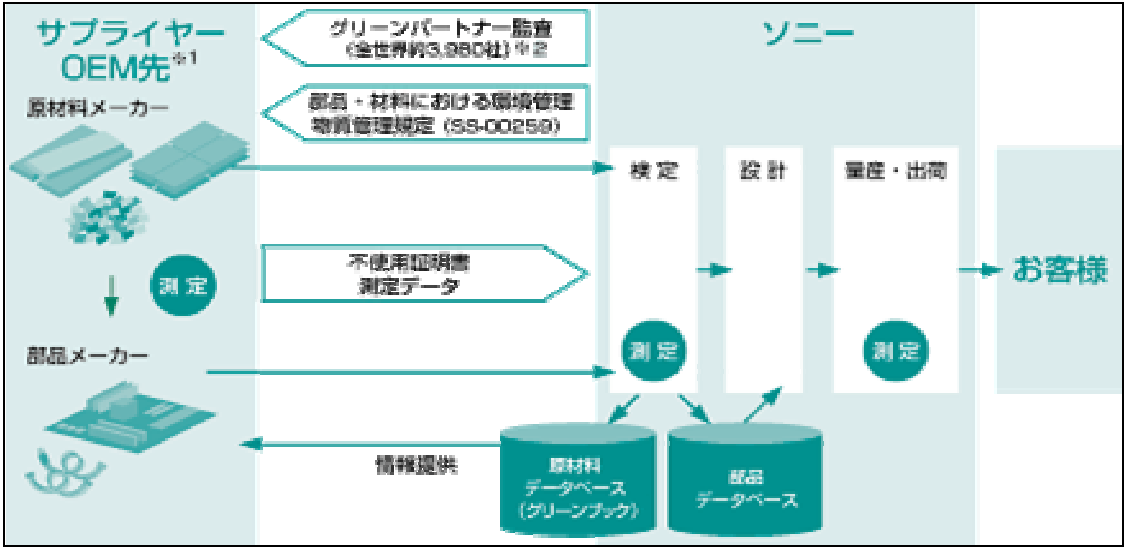



図 1-2　ソニーの化学物質管理体制

出典：ソニーのホームページより

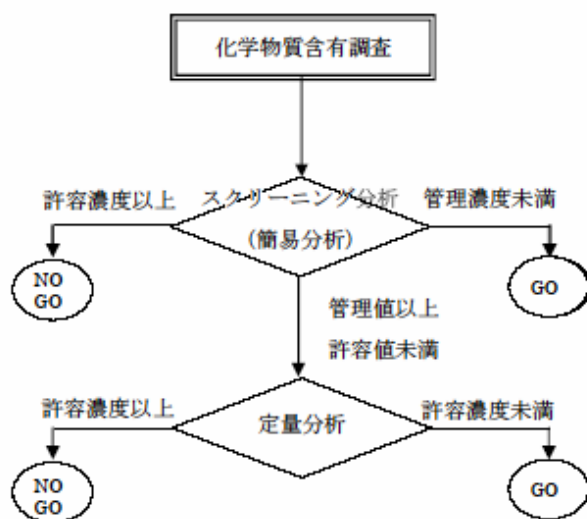
分析方法と有害物質含有判定分析フロー

◆スクリーニング分析（簡易分析）

正確な含有量把握が主目的で無く、あくまでも簡易的に含有量を把握することによりＧＯ／ＮＯ　ＧＯ判定をする為の分析方法。スクリーニング分析で、分析結果が管理値以上許容値未満の場合には定量分析を実施する。

◆定量分析

正確な含有量把握を目的とし、最終的にＧＯ／ＮＯ　ＧＯ判定をする為の分析方法。スクリーニング分析による判定結果が曖昧なときにこの分析法を行う。

◆有害物質含有判定フロー

※　許容濃度：禁止物質に対して、ＪＶＣがその含有を許容する最大濃度。（ＪＶＣで定める定量分析方法による。）

※　管理濃度：スクリーニング分析（簡易分析）において、その含有量が許容濃度以下であるとみなせる最大濃度。定量分析への移行判定判断基準となる含有濃度。

図 1-3　日本ビクター株式会社「環境負荷化学物質使用規制ガイドライン第２版（製品版）」

表 1-2　企業の化学物質管理体制例

企業	対応完了年	内容
三菱樹脂	2002 年	ソニーやキヤノンなどの顧客の要望に応え、環境管理物質品質保証システムを独自に構築。354 以上の規制対象物質を、禁止、削減、管理の 3 レベルで管理している。
TDK	2002 年 3 月	二次サプライヤーからグリーン調達により、有害物質の含まれていない部品を購入し、それを評価するシステムを確立。自社で管理を徹底し、規制物質を排除した部品のみを完成品メーカーに納入することで、信頼度の獲得を目指す。グリーン調達では、約 180 種類の物質を禁止している。
アルプス電気	2004 年 12 月	鉛、カドミウム、六価クロムを全廃。化学物質情報をグローバルデータベースで共有管理し、全世界の拠点が一体となってグリーン調達に取り組む。
リコー	2005 年 3 月（予定）	化学物質管理に関する独自の「化学物質管理システム（CMS）認証制度」を策定し、1 次サプライヤー約 1300 社を対象に認証取得を求める。2005 年 9 月末までに認証されない場合は、それ以降の新規取引を停止する予定。現在、国内外 1000 社のサプライヤーを対象に進めており、05 年 3 月には 500 社を認証する方針。
日立製作所	2005 年 6 月（予定）	グループ全体の製品の環境情報を統合・管理するシステムを導入予定。一元管理体制により、有害物質含有製品流出時の影響を最小限に抑える。

出典：JETRO ホームページより

第 2 章　ダイオキシン類の簡易測定法に関する動向調査

ダイオキシン類とは、ポリ塩化ジベンゾーパラージオキシン（PCDD、ダイオキシン）、ポリ塩化ジベンゾフラン（PCDF）及びコプラナーポリ塩化ビフェニル（コプラナーPCB）の３種類の化合物群の総称であり、222 種類の異性体が存在するが、毒性があると見なされているのはそのうち 29 種類である。

異性体ごとに毒性の強さもそれぞれ異なり、PCDD の 2,3,7,8－TCDD がダイオキシン類の中で最も毒性が強いとされている。この 2,3,7,8－TCDD の毒性を 1 としたときの、おのおのの異性体の毒性を毒性等価係数（TEF：Toxic Equivalency Factor）とし、それを用いた毒性等量（TEQ　: Toxic Equivalent）がダイオキシン類の濃度として用いられている。

ダイオキシン類は物の燃焼等に付随して非意図的に生成される物質であり、主な発生源はごみの焼却によるものである。その他にも、製鋼用の電気炉や自動車排出ガス、煙草の煙にも含まれ、多種多様な発生源から発生する。また、以前は除草剤の不純物として PCDD が含まれていたり、コプラナーPCB はポリ塩化ビフェニル（PCB）の異性体の一部として用いられていたため、過去に環境中に排出されたダイオキシン類が蓄積されていることも考えられる。

ダイオキシン類は難分解性で高蓄積性の物質であり、環境中に排出されると容易に分解されないことが問題である。水に溶けにくい反面、脂肪には溶けやすいため、食物連鎖の中で濃度が凝縮されていき、人間など上位に属する動物ほどダイオキシン類を多量に摂取する恐れがある。通常摂取する濃度での急性毒性の恐れはないが、慢性毒性については、なお不明な点も多く、特に生殖影響など次世代への影響が懸念されており、その解明のための知見の収集が待たれるところである。

ダイオキシン類の汚染は地球規模の環境問題でもあり、平成 16 年５月に発効した「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（通称　POPs 条約）」によって、ダイオキシン類は、「特定の発生源における放出の総量を削減するため、その放出を継続的に最小限にすべきこと」、さらに、「実施可能な場合は、究極的に廃絶することを目指すべき物質」と定められ、国際的な対策の枠組みがとられている。

我が国では、このようなダイオキシン類により、環境が広く汚染されていることが明らかになっていたが、特に平成 11 年には報道等によって一般からも汚染による懸念の声が

強まった。このため、ダイオキシン類による環境の汚染の防止等を図ることを目的として、ダイオキシン対策推進基本方針（平成 11 年 3 月 30 日対策関係閣僚会議決定）及びダイオキシン類対策特別措置法（平成 11 年法律第 105 号）等に基づき、国、地方公共団体、事業者及び国民が連携して各種の汚染防止対策を推進している。

表 2-1　我が国におけるダイオキシン類の排出量の目録（インベントリー）

発生源	排出量(g-TEQ/年)							
	平成9年	平成10年	平成11年	平成12年	平成13年	平成14年	平成15年	削減目標量*
1. 大気への排出								
一般廃棄物焼却施設	5,000	1,550	1,350	1,019	812	370	71	310
産業廃棄物焼却施設	1,500	1,100	690	555	533	265	74	200
小型廃棄物焼却炉等	700～1,153	700～1,153	517～848	544～675	342～454	112～135	73～98	66～112
火葬場※	2.1～4.6	2.2～4.8	2.2～4.9	2.2～4.8	2.2～4.9	2.3～5.1	2.3～5.1	
産業系発生源								
製鋼用電気炉	228.5	139.9	141.5	131.1	95.3	94.8	80.3	130.3
鉄鋼業焼結工程	135	113.8	101.3	69.8	65.0	51.1	35.7	93.2
亜鉛回収施設	47.4	25.4	21.8	26.5	9.2	14.7	5.5	13.8
ｱﾙﾐﾆｳﾑｽｸﾗｯﾌﾟ溶解施設	30.7	28.8	23.0	22.2	19.6	16.2	17.4	11.8
その他の業種	21.8	20.9	13.3	14.2	14.7	13.6	13.3	15
たばこの煙※	0.1～0.2	0.1～0.2	0.1～0.2	0.1～0.2	0.1～0.2	0.1～0.2	0.1～0.2	
自動車排出ガス※	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	
2. 水への排出								
一般廃棄物焼却施設	0.044	0.044	0.035	0.035	0.019	0.008	0.004	
産業廃棄物焼却施設	5.27	5.27	5.29	2.47	1.47	0.856	0.599	
産業系発生源	6.14	5.67	5.77	4.80	1.99	0.99	0.73	
下水道終末処理施設	1.09	1.09	1.09	1.09	0.99	0.505	0.540	
共同排水処理施設	0.126	0.126	0.126	0.126	0.107	0.208	0.203	
最終処分場※	0.093	0.093	0.093	0.056	0.027	0.021	0.020	
（その他：※印の計）	3.7～6.3	3.8～6.5	3.8～6.6	3.8～6.5	3.7～6.5	3.8～6.7	3.8～6.7	3～5
合　計	7,680～8,135	3,695～4,151	2,874～3,208	2,394～2,528	1,899～2,014	944～970	376～404	843～891
うち、水への排出	12.77	12.30	12.40	8.57	4.60	2.58	2.10	
対平成9年削減割合(%)	-	49.0～51.9	60.6～62.6	68.8～68.9	75.2～75.3	87.7～88.1	95.0～95.1	

＊削減目標量は水への排出分を含めた値

出典：環境省

その結果、ダイオキシン類の環境中への総排出量は現在までに、平成 9 年比で 9 割以上

削減されている（表 2-1）。大気や水質等については環境中濃度も着実に減少し、ほとんどの測定地点で環境基準を達成している。また、底質や土壌については、特定された汚染箇所に対して、順次、調査や汚染対策等が進められている状況にある。

国はダイオキシン類の対策を重視し、今後とも引き続きその徹底を図っていくこととしている。そのためには、ダイオキシン類の測定やモニタリングをより綿密に実施していくことが今後一層重要となると考えられている。

なお、我が国では、平成 11 年 6 月にダイオキシン類の耐容一日摂取量（TDI : 長期にわたり体内に取り込むことにより健康影響が懸念される化学物質について、その量までは人が一生涯にわたり摂取しても健康に対する有害な影響が現れないと判断される 1 日体重 1kg当たりの摂取量）を 4pg-TEQと設定している。pg（ピコグラム）は、10^{-12}g （1 兆分の 1 グラム）という極微量の単位である。

このような極微量なレベルで正確な測定を行うために、ダイオキシン類の測定法は、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計という高性能の測定機器を用いることが定められている。

しかし、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計による現行の公定法は、分析に多大な時間と費用がかかるという課題がある。このため、ダイオキシン類対策を一層円滑かつ効果的に推進する上で、迅速で低廉な簡易測定法の開発・適用が課題となっている。

2.1　ダイオキシン類の測定に係る現行公定法の概要

まず、現行のダイオキシン類の公定法の概要（平成 17 年 8 月現在）について述べる。

ダイオキシン類の測定に係る現行の公定法は、高分解能ガスクロマトグラフ・高分解能質量分析計（HRGC／HRMS）を用いる方法である。この公定法によるダイオキシン類の測定は、我が国の 100 を超える機関において実施されている。

測定に要する機器などの費用は一般に、測定装置が 1 台あたり 5～8 千万円、測定を行うための実験室の整備が数千万～2 億円程度、その他、薬品類、人件費等について 1 試料あたり 20 万円程度かかるといわれている。また、排出ガスの場合、ダイオキシン類測定に要する日数は通常で 10～20 日程度とされている。

ダイオキシン類の測定は極微量の物質量を測ることとなるため、大量の試料を採取するとともに、採取した試料からダイオキシン類を抽出・濃縮し、測定を妨害する物質を除去するなどの複雑な前処理操作が必要である。さらに、測定が正確に行われたことを確認す

るため、試料に内標準物質を添加するなど、測定の精度を十分確保しながら、測定を行う必要がある。

(1)試料の採取（排出ガスの場合）

ダイオキシン類は非常に低濃度であるため、排出ガス中のダイオキシン類を直接測定することはできない。このため、煙突から排出ガスを大量に真空ポンプにより吸引し、ろ紙によりすす（ばいじん）を除去した上で、液体や吸着剤に捕集する。

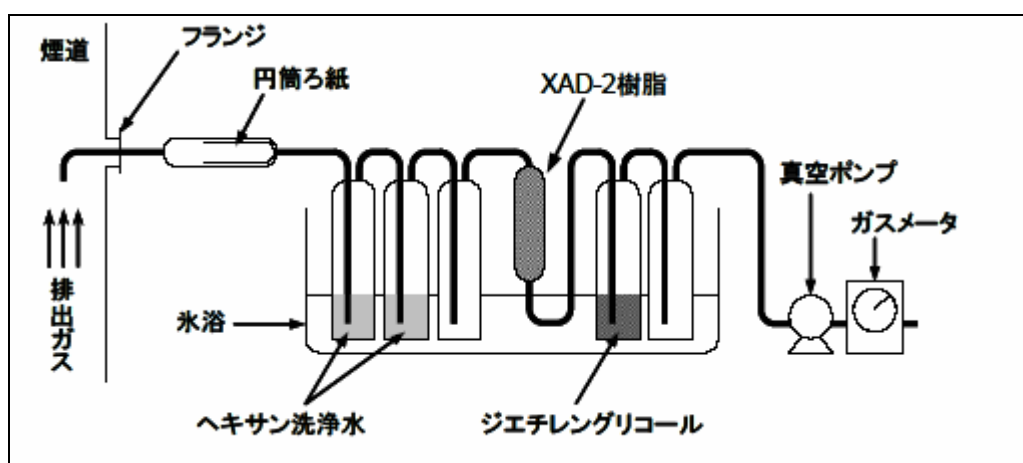



図 2-1　排出ガス採取装置の模式図

出典：環境省

ダイオキシン類は、排出ガスがヘキサン洗浄水（１段目の吸収瓶）を通過する際に、冷却され、水中に一部が捕集される。次に、ダイオキシン類吸着剤（XAD-2 樹脂）を通過することにより、さらに捕集される。最後にジエチレングリコール（２段目の吸収瓶）を通過することにより、完全にダイオキシン類が捕集される。

（試料採取の全体の流れ）

試料の採取にあたっては、必要に応じて、事前に煙突の位置や、施設の状況の下見を行う。測定の当日は、採取装置の組み立て、排出ガスの速度の測定等を行い、試料を採取する（通常４時間以上（法施行規則で規定））。採取終了後、装置の解体、試料の回収等を行う。これに加え、事前準備、試料の運搬等が必要である。

（機材等の準備）

試料の採取にあたり、事前に下記の機材等の準備が必要である。

○ 円筒ろ紙：600℃に加熱された電気炉で２時間程度焼き、不必要な有機物などを除く。

○ ヘキサン洗浄水：ヘキサンと蒸留水を振とう攪拌し、有機物を除去した水（洗浄水）を作る。

○ XAD-2 樹脂：アセトンで 16 時間、トルエンで 16 時間以上、ソックスレー抽出法（後述）によって抽出と洗浄を行い、真空乾燥する。

○ ガラス器具類：十分に洗浄し、場合によっては 200℃以上の乾燥機の中で２時間以上加熱し、密栓して保管する。

（内標準物質の添加）

試料採取の前に内標準物質を吸着捕集部又は液体捕集部に添加する（サンプリングスパイク）。これは、以降の操作において、ダイオキシン類が失われたりしていないかを確認するものであり、あらかじめ質量数の異なる炭素等で印を付けたダイオキシン類の異性体（内標準物質）を試料に添加し、その量を測定することにより行う。測定した内標準物質の量が異常に少ない場合や多い場合には、再度操作をやり直す。

同様に、クリーンアップ操作や GC/MS への試料注入が的確に行われているかを確認するため、採取した試料の抽出を行う前及び GC/MS に試料を注入する前に内標準物質（それぞれ、クリーンアップスパイク、シリンジスパイク）を添加する。

(2)前処理

採取したダイオキシン類を含む試料を測定に供するためには、以下の前処理が必要である。

①抽出

採取したダイオキシン類を、ばいじん（円筒ろ紙に吸着しているばいじん）、液体（ヘキサン洗浄水、ジエチレングリコール）、吸着剤（XAD 樹脂）から溶かし出す（抽出する）。ダイオキシン類の抽出には、以下のような操作が必要である。

（塩酸処理）

ばいじんの粒子を崩して、塩酸に溶ける成分を溶かし出すことによって、ダイオキシン類を容易に抽出できるようにする前処理。塩酸による溶解、ろ過、乾燥等を行う。

（ソックスレー抽出）

ばいじん及び吸着剤に捕集されたダイオキシン類は、以下のソックスレー抽出法により抽出する。

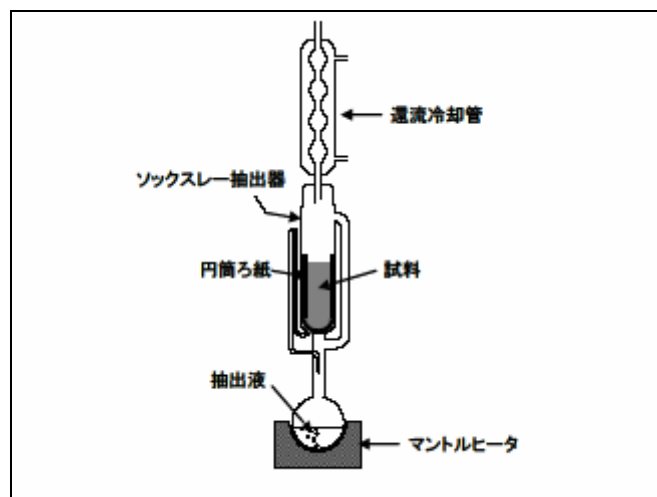



図 2-2 ソックスレー抽出法の模式図

出典：環境省

フラスコに入れたトルエンをヒータにより加熱する。加熱されたトルエンは沸騰して気化するが、ソックスレー抽出器の冷却器によって液化し、抽出管の中にあらかじめ入れられている円筒ろ紙に入れた試料の上に滴下され、試料からダイオキシン類が溶け出る。これが長時間繰り返されることにより、試料に含まれている全てのダイオキシン類をトルエンに溶かし出す。ソックスレー抽出は 16 時間程度が必要である。

（液－液抽出）

液体に捕集されたダイオキシン類は、有機溶媒（トルエンまたはジクロロメタン）を加えて、振とう攪拌することによって有機溶媒に溶かし出す。この操作は 3 回繰り返す。

②クリーンアップ

クリーンアップ操作では、ダイオキシン類を測定する上で妨害となる物質（硫黄分、有機物等）を除く。通常、a.多層シリカゲルカラム処理→b.アルミナカラム処理→（必要に応じて）c.活性炭カラム処理の順に操作を行う。

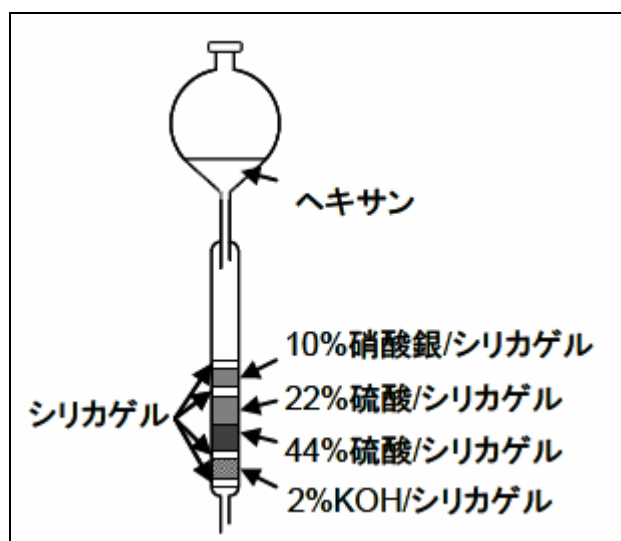



図 2-3　多層シリカゲルカラムの模式図

出典：環境省

a.多層シリカゲルカラム処理

・10%硝酸銀シリカ層で、硫黄を化学構造に含んでいる成分を除去する。

・22%／44%硫酸シリカゲル層で、易分解性の有機物（ベンゼン環を持つ成分など）を除去する。

・2%KOH シリカ層で、試料中に含まれている上記の除去方法によって生成される酸性物質や硫酸を除去する。

b.アルミナカラム処理

脂肪族炭化水素の多くと PCB を除去する。アルミナカラムの代わりに活性炭／シリカゲルカラムが用いられることが多い。

c.活性炭カラム処理

活性炭は、ダイオキシン類のような平面構造を持つ化合物を強く吸着することが知られており、必要に応じ、ダイオキシン類を選択的に分離するために使用される。

(3)GC/MS による測定

クリーンアップ操作を行った試料液を、キャピラリーカラムガスクロマトグラフ／高分解能質量分析計(HRGC/HRMS)によりダイオキシン/ジベンゾフラン、コプラナーPCB について、それぞれ測定する。

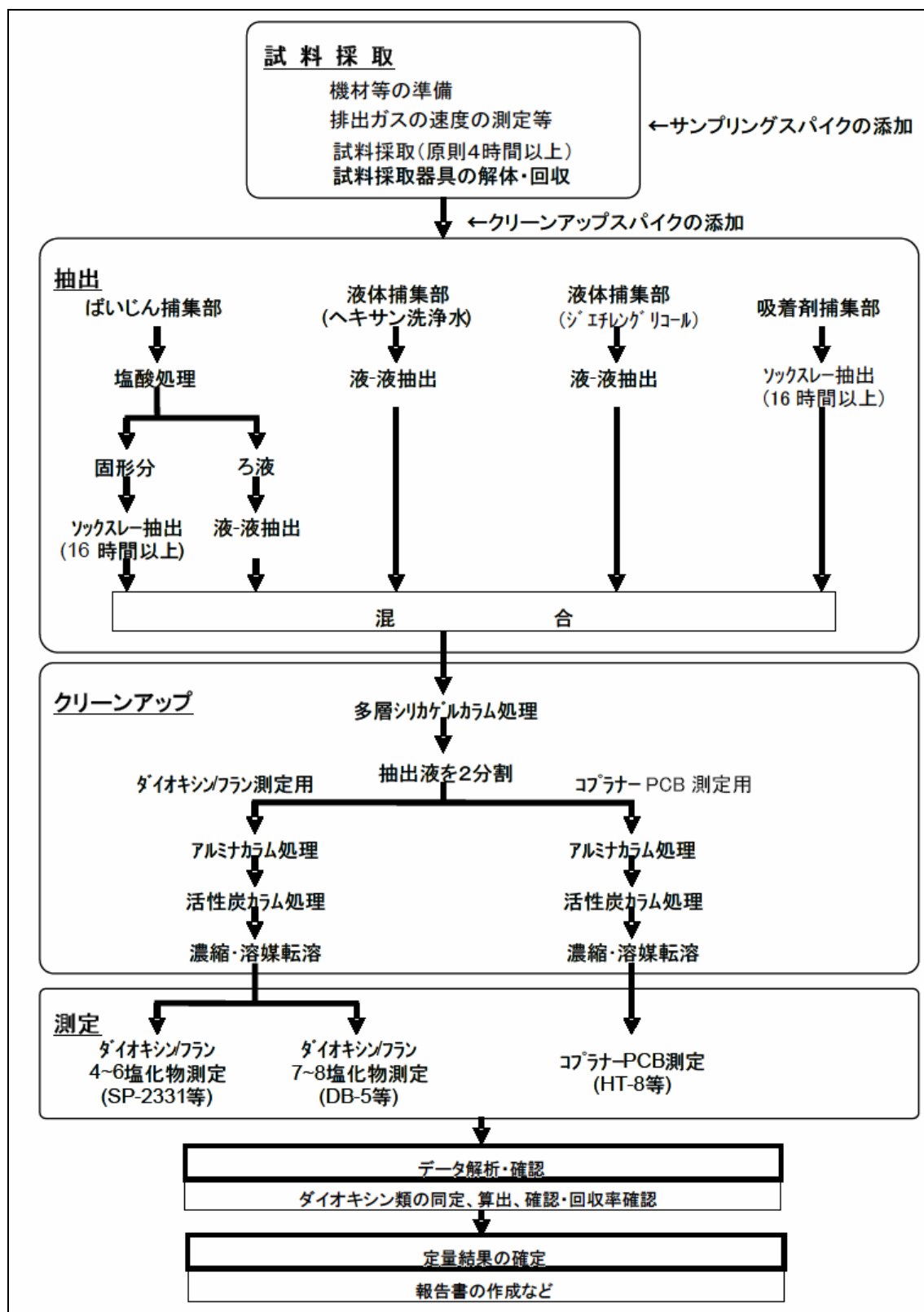



図 2-4　現行公定法によるダイオキシン類測定のフローチャート（排出ガス）

出典：環境省

(4)データ解析・確認・定量結果の確定

ダイオキシン類は極微量であるため、測定結果を精査し、結果を確定するために以下の作業を行う。

○ HRGC/HRMS から得られたクロマトグラムと呼ばれるデータを解析し､多数の物質の中でどれがダイオキシン類のデータなのかを個々に判定する。

○ 測定結果から､異性体別のダイオキシン類の量を算出する。さらに､この結果からダイオキシン類の毒性等量値を算出する。

○ 内標準物質が適切に測定されているか確認する。

○ 必要に応じ、精度が保たれているかどうかを確認するための追加測定を実施する。

○ 結果を複数の担当者でチェック・確認し、定量値を確定する。

○ 適切に分析が行われていたことを示す報告書を作成する。

2.2　ダイオキシン類の測定に係る簡易測定法の検討状況

2.2.1　簡易測定法導入の基本的考え方

（1）　現行のダイオキシン類の測定における課題

現在実施されているダイオキシン類の測定には、ダイオキシン類対策法や廃棄物の処理及び清掃に関する法律（昭和 45 年法律第 137 号。以下､「廃棄物処理法」という。）に基づく環境の常時監視や施設設置者等による発生源の測定などの義務的な測定分野(公定法)と、それ以外の、様々な目的のために実施される測定分野とがある。後者には、例えば、底質・土壌の対策範囲の推定のための測定、土地売買時等における汚染の有無の確認や汚染原因の推定のための測定、事故時の対応における測定、施設の日常の運転管理のための自主的測定などが含まれる。

義務的な測定分野に関しては、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計を用いる公定法が定められている。それ以外のダイオキシン類の測定については、基本的に測定の目的等に応じた測定方法が許容されており、国がマニュアル等を公表して一定の測定法を推奨している分野の測定、事業場の実態に応じた事業者独自の取組に委ねられている分野等の測定があるが、実際には公定法を用いた測定が行われる場合も多い。

現行のダイオキシン類の測定に関する課題としては、義務的な測定分野について、未だ

測定が十分実施されていないことがある。例えば、最も基本的な事業者の責務であるダイオキシン法第 28 条に基づく測定及び都道府県等への報告は、大気基準適用施設について見ると、平成 15 年度において、休止中の施設を除くと、全対象施設の 81%、さらに焼却能力２トン／時未満の小規模焼却施設に限った場合 77%にとどまる。事業者の責務である測定においては、外部機関に委託して測定することも認められており、かつ、そうした測定機関も多い。また、都道府県等による測定実施等に向けた行政指導も相当数実施されている。これらにもかかわらず、前述のとおり測定実施率が低いことは問題であり、改善が求められている。このことの一因としては、現行公定法による測定に多大な時間や費用がかかることが考えられる。また、それ以外の測定においても、この点が支障となっている可能性がある。

このため、迅速で低廉ないわゆる簡易測定法の開発・導入が求められているところであり、国の削減計画においても、「国は、簡易測定分析等の技術開発を推進し、また、その成果の導入・普及を促進する」ことが定められている。

また、現在、我が国で各種の汚染処理技術をはじめ環境技術の研究開発が活発に進められている中で、環境測定一般に関しては、新たな開発技術を導入して公定法を発展させていく視点が十分でなかったことが指摘されている。今後は、環境測定においても技術開発を促し、その成果を積極的に活用するための仕組みが重要であり、ダイオキシン類の測定を全体として改善していく上でも、このような視点を組み入れていく必要がある。

（２） 簡易測定法の開発状況

ダイオキシン類の簡易測定法については、試料採取、抽出、クリーンアップ、測定の各分析段階において様々な方法が開発されつつある。一部において、事業化され、事業者の自主的な測定や研究開発等に活用されてきている。

なかでも、バイオテクノロジー等を活用した生物検定法（バイオアッセイ法）は、費用・分析時間等の観点から、有望な簡易測定法として注目されている。この方法は、欧州共同体（EU)において食品・飼料中におけるダイオキシン類基準測定のスクリーニング法として位置付けられ、また、米国においても一部がスクリーニング試験法として認定されている。

こうした状況を踏まえ、環境省では、平成 15 年５月に「ダイオキシン類簡易測定法検討会」（座長：森田昌敏 国立環境研究所統括研究官）を設置した。この検討会では、生物検定法を中心に現在開発されている各種測定法について、公募により対象技術を募集し、これら技術に関し、廃棄物焼却炉における排出ガス、ばいじん及び燃え殻の測定に係る公

定法を補完する方法としての適用可能性を技術的に検討し、その結果を平成 16 年５月に取りまとめた。

検討が行われた生物検定法は、ダイオキシン類が生体内で毒性を発現する際にＡｈレセプター（アリール炭化水素受容体）に結合することを活用した「Ａｈレセプターバインディングアッセイ法」とダイオキシン類に対して特異的に反応する抗体による抗原抗体反応を活用した「抗ダイオキシン類抗体を用いたイムノアッセイ法」に大きく分けられ、「Ａｈレセプターバインディングアッセイ法」はさらに「レポータージーンアッセイ法」、「抗Ａｈレセプター複合体抗体を用いたイムノアッセイ法」及び「Ａｈレセプターアッセイ PCR 法」に分けられる。これら技術分類ごとに①公定法による毒性等量値との比較、②定量下限値、③測定値のばらつきなど分析方法としての安定性及び④分析時間及び費用の観点から評価が行われた。

検討の結果、「Ａｈレセプターバインディングアッセイ法」である３分類については、上記の①～④の観点について概ね満足し得る評価が得られており、一定の技術的レベルにあると考えられ、導入範囲を限定すれば、技術的に適用可能と判断された。ただし、個別技術毎に見れば、開発途上と考えられるものもあり、更なる技術的改良を行っていく必要がある。一方、「抗ダイオキシン類抗体を用いたイムノアッセイ法」については、現段階においては、各評価の観点を十分満足している状況にはないが、更なる改善を図ることにより、満足する可能性のある技術もあると評価された。また、いずれの技術分類の技術も、現行の公定法に比べ一定の迅速性と低廉性が認められた。

生物検定法以外の簡易測定法としては、低分解能ガスクロマトグラフ質量分析計による方法などがある。低分解能ガスクロマトグラフ質量分析計による方法については、平成 12～14 年度に環境省が実施したダイオキシン類簡易測定法実証調査のデータをもとに、排出ガス、ばいじんの測定における技術的評価を行った結果、施設の日常管理やスクリーニングなどへの適用可能性が評価された。

排出ガス、ばいじん・燃え殻以外の媒体については、環境省や国土交通省において、底質や土壌の対策における低分解能ガスクロマトグラフ質量分析計による方法や生物検定法等の簡易測定法の適用方策についての検討が行われている。

（３） 簡易測定法導入の考え方

ダイオキシン類の測定への簡易測定法の導入に当たっては、次の点が重要である。

① 簡易測定法の特性に応じた適切な分野への段階的導入

ダイオキシン類の簡易測定法は、公定法に比べて迅速かつ低コストという利点を有している一方で、技術的には、現段階では、測定精度、定量下限値等において一定の限界もある。また、毒性等量相当値を直接求める技術も多いので、こうした技術の場合は異性体構成等の情報が得られないといった課題もある。

ダイオキシン類の測定においては、測定の目的、対象、分野に応じて、求められる測定精度、定量下限値、迅速性、低廉性等が様々である。このため、簡易測定法の導入に当たっては、その技術開発状況を踏まえつつ、利点が十分発揮されるよう、導入の対象となる測定の目的、分野等を検討し、適用可能な分野等から段階的に導入を図ることが適当である。

② 測定分野に応じた国の関与

義務的な測定分野における簡易測定法の導入においては、国が個々の測定技術の開発状況、低廉性・迅速性等の簡易性に関する評価、適用可能性の検討を行った上で、省令や告示の改正など所要の手続きを経て、導入を図ることが適当である。

また、義務的な測定以外の測定分野の中には、汚染地の対策範囲の推定等のための測定のように、従来国がマニュアル等を作成して一定の測定法を推奨している測定分野があるが、こうした分野においても、必要に応じて、今後は簡易測定法の活用に関し、上記と同様に国による評価、適用可能性の検討を行い、その成果をマニュアル等に積極的に反映させることが適当である。

さらに、施設の日常の運転管理の向上等の目的で行う自主的な測定もダイオキシン類の管理を向上する上で有効な手段である。これらについては、全国一律的なものではなく、事業場の種類や規模などの状況に応じた多様な方法を模索しうるものである。このような測定分野において、国は、簡易測定法に関する技術的な情報の収集・普及といった取組を進めて、多様な測定方法の発展、活用を支援することが適当である。

簡易測定の手段について、

2.2.2　簡易測定法導入に関する具体的事項

ダイオキシン類の測定への簡易測定法の導入において、個別の簡易測定技術に関し国が行うべき調査等に関する具体的方法及び適切な個別の技術を当初に導入する範囲については以下のとおりとすることが適当であるとされている。

（１）　技術評価と個別の簡易測定技術の導入方法

国が行うべき評価や検討については、その枠組み等を次のとおりとすることが適当である。

① 国による技術評価のスキーム

技術評価のための調査を円滑に実施するためには、予備的調査を実施し、概略的な技術評価を行った上で、調査対象となる個別技術の公募を行い、評価等を行うことが適当である。

評価を行うに当たっては、簡易測定法には測定原理が異なる多岐の技術があり、また、特に生物検定法の場合には、用いる細胞や抗体等により技術的適用性が異なる可能性があるため、適切な試料採取方法や前処理方法等と組み合わせて、個別に技術の評価を行う必要がある。

技術開発を促進させる観点からは、定期的に専門家による評価検討会等を開催し、技術評価を実施する必要がある。また、評価の客観性を確保するため、共通の試料を供し、比較可能な分析試験を実施するとともに、必要に応じ、中立機関による検証を行うことが適当である。

② 評価項目及び基準

個別の技術の評価にあたっては、測定原理の妥当性、現行公定法との相関性（相関係数、公定法比）、定量下限値、測定の再現性、偽陰性率等の技術的項目や迅速性・低廉性といった観点から評価を行う必要がある。また、適宜、技術の特性に応じた特別の評価項目を設定する場合も考えられる。

評価基準については、簡易測定法を導入する分野における測定の要求レベルを十分満足するかどうかの観点及び技術開発を促進する観点から設定することが望ましい。

なお、評価すべき項目や基準については、諸外国においても簡易測定法に関する検討が盛んに行われていることから、国際的な動向にも留意して設定する必要がある。

③ 精度管理

ダイオキシン類の測定における簡易測定法の「簡易」とは、「誰でもできる」といった意味ではなく、導入される測定法には、なお相当高度な技術が含まれるため、同じ試料、同じ方法であっても、測定する機関によって測定精度が異なってくるおそれがある。

このため、測定機関における測定の信頼性を確保するべく、精度管理指針を策定するとともに、各技術に特有の精度管理が必要な場合には、技術評価の際に併せて検討する必要がある。

また、計量法に基づく計量証明の対象となるのは、濃度、質量、体積等の物象の状態の量であり、毒性等量値（TEQ）は対象とならない。このため、生物検定法など毒性等量を直接計測するタイプの測定方法による測定には特定計量証明事業者認定制度（MLAP）が適用されない。こうしたことからも、上記精度管理指針の普及と実施を確保するための取り組みが極めて重要となっている。

④ その他留意事項

現在、ダイオキシン類の簡易測定法は、特許の獲得等をインセンティブとして活発な研究開発が進んでいる。そして、ある測定法が公定法として認められると、その測定法の普及、利用、ひいては特許料収入等が一定程度保証されることとなるが、公定法化する測定法に特許権等を含む技術が用いられている場合には、公定法化に際して、開発者が有する特許等の知的財産権との調整が必要になる。

このような課題に対して、例えば、日本工業規格（JIS）においては、特許技術等が含まれる場合であっても JIS が制定されるようになってきている。すなわち、採用された測定法が広く用いられることと知的財産権との両立を図るべく、「特許権の所有者が、非差別的かつ合理的な条件でいかなる者に対しても当該特許権の実施を許諾する」旨の承諾書を特許権等の所有者が日本工業標準調査会宛に提出することを条件に JIS を制定するとの運用がなされている。簡易測定法の公定法化においても、このような事例を参考に、簡易測定法の円滑な利用が確保されるよう留意すべきである。

（２） 簡易測定法の当初の導入範囲

ダイオキシン類の簡易測定法については、今後、上記（１）に基づき、順次、技術評価等を行い、導入を図るべきであるが、当初の導入範囲については、「ダイオキシン類簡易測定法検討会」において評価した「Ah レセプターバインディングアッセイ法」等の技術の技術水準を前提とすれば、廃棄物焼却炉からの排出ガス、ばいじん・燃え殻の測定について、以下のとおりとすることが適当である。

① 測定対象となる施設の範囲

排出ガスについては、焼却炉の施設規模（焼却能力）により、１時間あたり４トン以上、

２トン以上４トン未満、２トン未満の３段階の排出基準が設定されており、さらに各々につき新設と既設の２種類の基準が設定されている。「ダイオキシン類簡易測定法検討会」による検討においては、「Ａｈレセプターバインディングアッセイ法」は、一定以上の技術レベルにあると評価されたが、その中にも定量下限値が１時間あたり２トン以上４トン未満の施設への適用の目安値（排出基準値 1ng-TEQ/m3N の 1/10）である 0.1ng-TEQ/m3N を超えている技術もあることが指摘されている。すなわち、焼却能力が１時間あたり２トン以上の施設（１時間あたり２トン以上４トン未満の施設及び４トン以上の施設）に係る排出基準の濃度レベルについては、十分な定量性をもって判定することができる技術は限られているのが現状である。このため、簡易測定法の導入当初においては、排出ガスについては、多くの技術により定量可能な１時間あたり２トン未満の規模の廃棄物焼却炉を対象施設とすることが適当である。なお、その他の規模の廃棄物焼却炉については、今後の技術開発の進展状況に応じて、対象範囲の拡大を検討すべきである。

ばいじん･燃え殻については､施設規模にかかわらず同じ処理基準値が適用されており、また、いずれの技術も定量下限値が目安値（処理基準値の 1/10）である 0.3 ng-TEQ/g を下回っており、十分な定量性をもって基準の適合性を判定することができる。このため、施設規模による限定は設けずに、ばいじん・燃え殻を測定対象とすることが適当である。

② 測定の法令上の位置づけ

次に、簡易測定法を導入する測定の法令上の位置付けについては、簡易測定法の技術的限界を踏まえ、罰則適用のための測定などにより厳密な測定が求められる測定を除く測定に対して、簡易測定法を適用可能な測定法として現行公定法に追加する形で導入することが適当である。例えば、現行の法令に基づき行われるダイオキシン類の測定として表３に掲げているもののうち、ダイオキシン法第 28 条第１項に基づき、設置者が義務として行う測定などにおいては、簡易測定法を導入することが適当であり、排出制限違反に係るダイオキシン法第 45 条第３項の罰則の適用に当たっての都道府県知事による再測定などの測定については、現行公定法による測定に限ることが適当である。

なお､簡易測定法による測定結果が､基準値を超えている場合においては､設置者等は､必要に応じ、現行公定法による再測定を行うことが望まれる。

2.3　ダイオキシン類の簡易測定技術

2.3.1　レポータージーンアッセイ法

(1)技術の概要

ダイオキシン類が生体内で毒性を発現する場合、Ah レセプター（アリール炭化水素受容体：Aryl Hydrocarbon Receptor）を介するメカニズムが解明されている。ダイオキシン類が体内に入ると、細胞質内に移動し、細胞質に存在する Ah レセプターと結合する。ダイオキシン類と結合した Ah レセプターは、熱ショックタンパク質（hsp90）などを脱離して細胞核内に移動する。この移動した Ah レセプターは、細胞核内は、細胞核内にある ARNT（Ah Receptor Nuclear Trans-locator）というタンパク質と複合体を形成して活性化され、DNA 上のダイオキシン応答領域である DRE（Dioxin Response Element：ダイオキシン応答配列）という特定の DNA 配列と結合するようになる。複合体が DNA に結合すると、DNA が機能し始める。

レポータージーンアッセイは、AhR-ARNT の制御下にある遺伝子に、ルシフェラーゼを合成する別の遺伝子を組み換えた特殊なラット、マウス、あるいはヒトの肝細胞を用いる。ルシフェラーゼはホタルの光を発生させる酵素であることが知られており、組換細胞をダイオキシン類に曝露させると、その曝露量に応じて薬物代謝酵素・タンパク質とルシフェラーゼ・タンパク質の両方が相関して増殖する仕組みになっている。細胞を溶解後、ルシフェラーゼの基質（ルシフェリン）を添加し、酵素反応による発光量をルミノメーターで測定し、標準溶液の検量線から試料中のダイオキシン類の TEQ 濃度を測定する方法である。

一般的には、公定法よりも簡便な各バイオアッセイ独自の前処理（抽出・精製）を行った後、ジメチルスルホキシドに溶解し、96 穴培養プレート内で生育させた組換細胞の単層に曝露させアッセイする。

(2)公定法との比較

実測値は、公定法による毒性等量（TEQ）値よりも高い傾向を示し、測定値が偽陰性にになる可能性はほとんどなく、また換算値の公定法比は、極低濃度の試料を除き 1/2 倍から 3 倍の範囲内であり、公定法による TEQ 値と比較的よく一致する。

(3)定量下限値

焼却能力 2t/時未満の廃棄物焼却炉における排出ガスの基準値の 1/10 及びばいじん・燃えがらの処理基準の 1/10 の目安値を下回るレベルである。

(4)測定値のばらつき

同一試料の測定における変動係数は標準試料で 20%以内、実試料で 30%以内であり、測定によるばらつきは比較的少ない。

(5)分析時間・分析費用

分析時間は 3～5 日、分析費用は 3.5～6.5 万円／検体であり、公定法に比べ迅速かつ安価である。

2.3.2　抗 Ah レセプター複合抗体を用いたイムノアッセイ法

(1)技術の概要

ダイオキシン類が生体内で毒素発現する際に、Ah レセプターに結合してダイオキシン類－Ah レセプター－ARNT（Ah レセプター核運搬タンパク質）複合体に形成することに着目し、この複合体の構成要素である Ah レセプター、ARNT、DRE を主要試薬として、形成した複合体に対して特異的に反応する抗体による抗原抗体反応を利用して、試料中のダイオキシン類の量を標識酵素の発色度等により定量する方法である。

(2)公定法との比較

実測値は、実試料では公定法による TEQ 値よりも常に 10 倍程度以上高く、換算係数を厳密に設定する必要があるが、測定値が偽陰性になる可能性はほとんどなく、また換算値の公定法比は、極低濃度の試料を除き 1/3 倍から 2 倍の範囲内であり、公定法による TEQ 値と比較的よく一致する。

(3)定量下限値

処理能力 2t/時未満の廃棄物焼却炉における排出ガスの基準値の 1/10 及びばいじん・燃えがらの処理基準の 1/10 の目安値を下回るレベルである。

(4)測定値のばらつき

同一試料の測定における変動係数は標準試料で 20%以内、実試料でおおむね 30%以内で

あり、測定によるばらつきは大きくない。

(5)分析時間・分析費用

分析時間は 3 日程度、分析費用は 4.5 万円／検体であり、公定法に比べ迅速かつ安価である。

2.3.3　Ah レセプターアッセイ法

(1)技術の概要

Ah レセプターアッセイは、レポータージーンアッセイのように実際に細胞を使用せず、合成した成分で同様の反応を引き起こす方法である。Ah レセプター、ARNT、DRE などのタンパク質を試薬としてキット化したものに、ダイオキシン類抽出液を添加、反応させることにより、ダイオキシン類・Ah レセプター・ARNT 複合体を形成させ、DRE を介してマイクロプレートのウェルに固定する。この複合体に特異的に結合する 1 次抗体さらに発色反応を起こさせる 2 次抗体を添加し、発色反応による色の濃さを吸光度値として測定する。得られた吸光度値をあらかじめダイオキシン標準品を用いて作製した検量線から、試料中のダイオキシン類量を算出する。ただし Ah レセプターアッセイ PCR 法では、Ah レセプター結合複合体と結合した DRE プローブ（DRE を含んだ DNA 断片）の量をリアルタイム PCR で定量することによりダイオキシン類量を測定する。

そのうち、Ah レセプターアッセイ PCR 法は、ダイオキシン類－Ah レセプター－ARNT 複合体と DRE との結合性を活用して、Ah レセプターと結合した DRE プローブの量をリアルタイム PCR（ポリメラーゼ連鎖反応）法で定量することにより、ダイオキシン類の量を測定する方法である。

(2)公定法との比較

実測値は、公定法による TEQ 値よりも常に高いため、測定値が偽陰性になる可能性はほとんどなく、また換算値の公定法比は、極低濃度の試料を除きおおむね 1/3 倍から 3 倍の範囲内であり、公定法による TEQ 値と比較的よく一致する。

(3)定量下限値

焼却能力 4t/時以上の廃棄物焼却炉における排出ガスの基準値の 1/10 及びばいじん・燃えがらの処理基準の 1/10 の目安値を下回るレベルである。

(4)測定値のばらつき

同一試料の測定における変動係数は標準試料で 10% 以内、実試料で 20%以内であり、測定によるばらつきは少ない。

(5)分析時間・分析費用

分析時間は 1 日程度、分析費用は 4 万円／検体であり、公定法に比べ迅速かつ安価である。

2.3.4　抗ダイオキシン類抗体を用いたイムノアッセイ法

(1)技術の概要

イムノアッセイ法は、免疫を利用した測定法である。ダイオキシン類に特異的に反応する抗体による抗原抗体反応を利用して、試料中のダイオキシン類の量を標識物質の反応により定量する方法である。高ダイオキシン類抗体としてはウサギ、マウスあるいはヤギなどを利用して作成した特定のダイオキシン類に対するポリクロナール抗体が使用される。標識物質により､酵素を用いる ELISA 法や蛍光物質を用いる蛍光分析測定法などがある。プラスチックチューブ、マイクロプレートなどの指示体に抗体を固定させる直接競合法と抗原を固定させる間接競合法がある。

ELISA 法は抗体（または抗原あるいは疑似抗原）をコーティングしたプラスチックチューブ、マイクロプレートなどの固相を用い、抗ダイオキシン類抗体に対して抗原と酵素標識抗原がその濃度比に応じて競合的に結合する性質を利用して、酵素標識抗原の酵素活性を測定し、標準品を用いて作成した検量線から、試料中のダイオキシン類の TEQ 濃度を測定する方法である。

(2)公定法との比較

実測値は、技術や媒体により、公定法による TEQ 値よりも高めになる傾向のものと低めになる傾向のものがある。換算値または実測値の公定法比が、極低濃度の試料を除き、おおむね 1/3 倍から 3 倍の範囲内で、公定法による TEQ 値と比較的よく一致する技術がある一方で、定量下限値が高いため公定法による TEQ 値との比較がほとんど不可能な技術もある。

(3)定量下限値

ばいじん・燃えがらについては、処理基準の 1/10 の目安値を下回るレベルであるが、一部の技術は、排出ガスについては焼却能力 2t/時未満の廃棄物焼却炉における規制基準値の 1/10 を満足しないレベルである。

(4)測定値のばらつき

同一試料の測定における変動係数は標準試料で 20%以内、実試料でおおむね 30%以内であり、測定によるばらつきは大きくない。

(5)分析時間・分析費用

分析時間は 1～3 日程度、分析費用は 3.6～5 万円／検体であり、公定法に比べ迅速かつ安価である。

2.3.5　低分解能ガスクロマトグラフ質量分析計による簡易測定

（１）　分析操作

試料の抽出及びクリーンアップ操作を除く低分解能ＭＳの分析操作や分析に要する時間は高分解能ＭＳとほぼ同様である。ただし、複数のキャピラリーカラムを用いる測定を簡略化し、特に毒性等価係数を有する化合物だけの測定を目的として１種類のキャピラリーカラムのみで測定を行うこと等により分析時間を短縮することは可能である。

（２）　分析費用

低分解能ＭＳの価格は１千万円～３千万円程度であり、６千万円～８千万円程度の高分解能ＭＳに比べ、その導入コストは１／２～１／８である。また、維持管理に要する費用は年に 150 万円程度であり、高分解能ＭＳの維持管理費用（年に 400 万円程度）に比べて安く、イニシャルコスト、ランニングコストともに低く抑えられる。また、設置スペースが小さいことなど、汎用性に優れていることから、複数の分析計を導入し、同時に使用すれば、多数の検体の分析が可能であり、さらに効率化を図ることが可能である。

環境省の検討会における低分解能ＭＳによる測定は、高分解能ＭＳに比べて感度が悪く、ばらつきはやや大きいものの、毒性等量値は高分解能ＭＳによる測定とほぼ同等の結果を示した。また、イニシャルコスト、ランニングコストともに高分解能ＭＳよりも低く、複

数の低分解能ＭＳを導入することが容易であり、多数の検体を分析することで、分析コスト及び分析時間の短縮が可能である。

この結果から、低分解能ＭＳは、比較的高濃度レベル（排出ガス中のダイオキシン類濃度が 5ng-TEQ/m3N 程度）の試料を対象とした測定においては、施設の日常管理における測定スクリーニングなどに適用可能であると考えられる。

また、低分解能ＭＳによる測定技術を有効に活用し、ダイオキシン類の濃度あるいは毒性等量と相関性の高い指標となる化合物（例えば 2,3,4,7,8-PeCDF）に焦点を当てた分析条件の検討や、これら指標化合物のみを効果的に単離しうるクリーンアップ方法との組合せの検討がなされており、試料採取、試料からの抽出及びクリーンアップ操作に要する時間の低減化を併せて図ることで､さらなる迅速化･簡易化が図れるものと期待されている。ただし「全ての機器が、感度、精度の面、測定の自動化等、満足できるものではなく、使用に当たっては、機器の選択を十分に考慮すべきである」と環境省の報告書でも注意している。

2.3.6　水晶振動子式簡易測定法

独立行政法人産業技術総合研究所では、水晶振動子を利用したダイオキシン類の簡易測定法を開発し、それに基づく小型のセンサーも開発している。以下にその測定技術の概要を示す。

水晶振動子は高精度で安定な発振素子として、時計、コンピュータ、通信・計測機器など多くの電子回路に使用されている。水晶振動子は、その電極上に付着した質量を発振周波数の変化に定量的に変換することから超微量天秤（QCM：Quartz Crystal Microbalance）として知られ、膜厚計や化学センサー、バイオセンサーにも利用されている。

このような水晶振動子を情報変換素子とし、抗ダイオキシン抗体やダイオキシンレセプター等のダイオキシンに選択結合性を持つ分子認識分子を結合することで、超微量のダイオキシン類を検出対象とした高感度センシングシステムの構築が可能となる。

産業技術総合研究所では、水晶振動子の持つ超微量の質量定量性と抗 2,3,7,8—TeCDD モノクローナル抗体の持つダイオキシン選択結合性を利用することにより、ダイオキシン類のオンサイト簡易計測の研究を進めている。

抗ダイオキシン抗体とその安定剤を固定化した QCM を用いたダイオキシン測定条件を検討し、0.1ng/mL から 100ng/mL の濃度範囲で、ダイオキシン濃度を測定でき、これは

例えば土壌の環境基準である 10ng-TEQ 程度の環境モニタリングには充分な感度を確保している。この技術を利用して、産業技術総合研究所では QCM 式ダイオキシンセンサーを開発し（図 2-5)、小型で簡易な測定を可能としている。

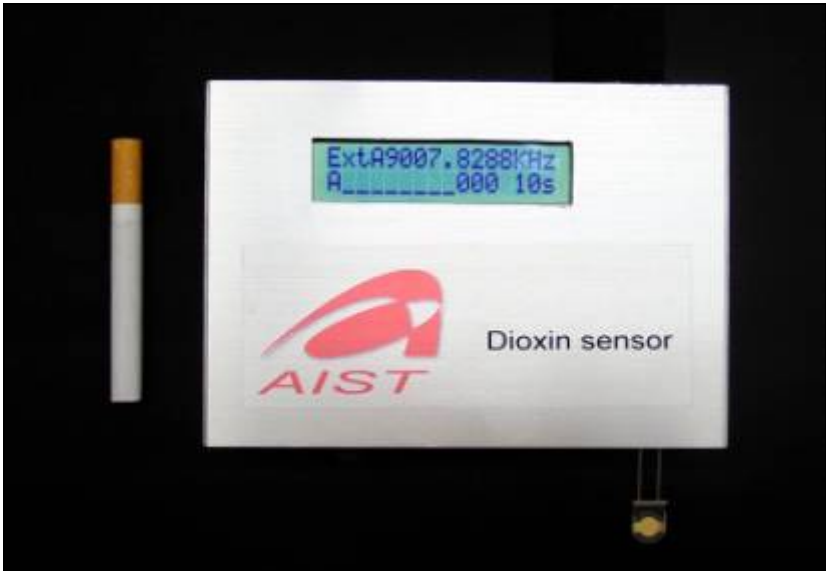



図 2-5　QCM 式ダイオキシンセンサーの外観図

出典：(独)産業技術総合研究所のホームページ

2.4　生物検定法による簡易測定法の比較

前項で述べた生物検定法による簡易測定法について、おのおのの特徴や測定結果について比較を行う（表 2-2～表 2-4)。

表 2-2　各生物検定法の定量範囲

		レポータージーンアッセイ	抗 Ah レセプター複合抗体を用いたイムノアッセイ法	Ah レセプターアッセイ PCR 法	抗ダイオキシン類抗体を用いたイムノアッセイ法
排ガス	4t 以上	×	×	○	×

	2-4t	△	△	○	×
	2t 以下	○	○	○	×
ばいじん	処理基準	○	○	○	○
	底質基準	△	△	○	△
燃えがら	処理基準	○	○	○	○
	底質基準	○	○	○	△

表 2-3　各測定法の測定結果の蛍光

	公定法	実測値(pg/g)	換算値(pg/g)
レポータージーンアッセイ法	10pg/g の場合	10～70	5～30
抗 Ah イムノアッセイ		180～290	9～14
PCR 法		80～300	8～23

表 2-4　簡易測定技術と対応する企業

生物検定法による簡易測定法の種類	該当する測定技術を有する企業
レポータージーンアッセイ法	株式会社マッシブコーポレーション 日本環境株式会社 株式会社日吉　　ほか
抗 Ah レセプター複合抗体を用いたイムノアッセイ法	株式会社クボタ 新日本環境株式会社　ほか
Ah レセプターアッセイ PCR 法	第一ファインケミカル株式会社 株式会社マッシブコーポレーション　ほか
抗ダイオキシン類抗体を用いたイムノアッセイ法	第一ファインケミカル株式会社 株式会社マッシブコーポレーション　ほか
（参考）機器分析法の種類	
高分解能 GC—MS 簡易法	株式会社マッシブコーポレーション 環境テクノ株式会社
GC—MS—MS 簡易法	株式会社マッシブコーポレーション 株式会社住化分析センター

2.5 「河川、湖沼底質中のダイオキシン類簡易測定マニュアル」について

国土交通省は、平成 15 年 6 月、河川、湖沼等におけるダイオキシン類の常時監視や対策のあり方を示した「河川、湖沼等におけるダイオキシン類常時監視マニュアル」（案）及び「河川、湖沼等における底質ダイオキシン類対策マニュアル」（案）を策定し、公表した。

ところが、河川における底質のダイオキシン類対策を実施するに当たり、汚染範囲の確定作業を実施することが必要となるが、公定法によるダイオキシン類の測定には多額の費用と長時間を要することが問題となっている。このような状況を受け、国土交通省では、河川底質中のダイオキシン類の簡易測定法について､その適用範囲や手法についてまとめ、ダイオキシン類対策の費用の軽減及び期間短縮に資することを目的とし、平成 16 年 7 月に「河川、湖沼底質中のダイオキシン類簡易測定マニュアル」を作成した。

なお、このマニュアルの作成に当たり、民間等を対象に底質ダイオキシン類の簡易測定に関する技術を広く募集し、その技術を用いて実際の試料を分析することにより、簡易測定法について検討を加えた。検討は、学識経験者等からなる「底質ダイオキシン類簡易分析法検討会」において行われた。

簡易測定技術の公募については国土交通省のホームページにおいて、平成 15 年 12 月 4 日～平成 15 年 12 月 24 日に募集を行い、計 19 社が公募に応じた。検討会における審査の結果、いずれの技術についても評価、検討を実施することが妥当と判断され、それぞれの技術を用いて実際に簡易手法で分析を行い、公定法による分析結果と比較を行った。

今回の公募では、GC/MS 法（ガスクロマトグラフ質量分析計法）及び生物法（生物もしくは生体機能に関わる物質を利用した測定法）を対象とし検討を行ったため、これら 2 つの技術に大別し、測定法の概要、同定及び定量、結果の報告等について、マニュアルで解説がなされている。

特筆すべき点は、GC/MS 法では、毒性を持つ物質についてのみ定量すればよいこととしたこと、定量する化合物は単離定量できていなくてもよいこととしたこと、異なる質量分析器を用いて測定したデータを組み合わせて結果を報告してもよいこととしたこと、また、生物法では、目標定量下限を 50pg-TEQ/g-dry としたこと、が挙げられる。

このマニュアルは、作成時点における最新の知見及び技術に基づいてとりまとめたものであるが、ダイオキシン類の簡易測定法については、現在、各方面で研究開発が続けられ

ている。このため、国土交通省では、今後の研究実績の積み重ねや新技術の開発動向及びダイオキシン類に関する今後の社会動向等を踏まえて、逐次、本マニュアルを改訂していくこととしている。

さらに、今回の検討で、GC/MS 法は公定法に比してある程度の精度が確保されていることが確認されたことを受け、昨年作成した「河川、湖沼等における底質ダイオキシン類対策マニュアル」（案）における簡易法の適用範囲についても、見直しを含めた検討を実施することとしている。

河川、湖沼底質中のダイオキシン類測定の公定法は、高分解能 GC/MS 法であるが、低分解能 GC/MS 法での簡易測定をマニュアルに採用している。

2.5.1　ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）法による簡易測定法

マニュアルにおいては原理を異にする 3 種類の質量分析計を用いることができる。それぞれの質量分離方式について簡単に述べる。

⑴二重収束型 MS

イオン源でイオン化された目的物質に対して、速度収束及び方向収束の両方を行わせるようにした質量分析計で、通常、電場と磁場を組み合わせて用いる。速度収束及び方向収束の両方を行うことから、二重収束と呼ばれる。

⑵イオントラップ型 MS（MS/MS）

双曲面の 3 つの電極（リング電極）と 2 つのエンドキャップ電極で電場をつくり、その空間に GC で分離された目的物質をイオン化し閉じ込める（イオントラップ）。トラップされたイオンは先駆イオン（Precursor Ion）と呼ばれる。先駆イオンにさらに衝突解離を起こさせ、生じる生成イオン（Product Ion）を測定する方法を MS/MS と呼ぶ。

⑶四重極型 MS

直流と高周波を重ね合わせた電圧を、双曲線を持つ平行な 4 本の電極柱に印加する。四重極電場に入ったイオンは、高周波電場中を振動しながら進み、 ある特定の周波数に対応したイオンだけが振幅が増幅されずに四重極を通過することができる。電極柱が 4 本あることから四重極と呼ばれる。

2.5.2　簡易測定法の費用

国土交通省の検討会調査で持ち込まれた湿泥試料 50 検体について、前処理（乾燥・抽出・精製）から、測定（測定・計算）、結果報告を提出するまでの費用に関して、協力機関の一部にアンケートを実施した結果が表である。

価格に関しては、GC/MS 法も生物法も大差が見られなかった。しかし、試料が持ち込まれてから報告までに要する日数（納期）は、GC/MS 法と比べて生物法で若干短縮されるようである。しかし、納期に関しては、公定法は他業務の検体の待ち時間も含めた日数、簡易測定法では実質作業時間のみの場合と他検体の待ち時間を含めた場合の両者が混在していると思われるので、この結果はあくまでも目安である。

表 2-5　分析費用に関するアンケート結果

技術	合計（千円）	単価（千円）	納期（日）
公定法	―	160	60
GC/MS 法	1,500～3,510	30～70	4～21
生物法	1,200～2,500	24～50	5～14

2.6　諸外国におけるダイオキシン類簡易測定法について

欧米諸国においても、ダイオキシン類対策がとられており、簡易測定法について日本に先行して認められている。欧米諸国におけるダイオキシン類簡易測定について、公定法として認められているものについて下記に述べる。

(1)ＥＵにおける食品・飼料規制への利用

2002 年 7 月 1 日に施行された「食品・飼料のダイオキシン類基準」を担保する公定法が、2002 年 7 月 26 日の EC 指令で規定されている。この中で、スクリーニング手法として生物検定法を採用している。

本格測定法とスクリーニング測定法を定め、スクリーニング法での測定で、基準値の６～７割以上の場合は、本格測定法で再度測定し、判定する。これ以下の値であれば基準を満たしているとする。

最終確認のための本格測定法は、高分解能 GC/MS 法である。スクリーニング測定法として、①細胞を用いる生物検定法（cell-based bioassay）と②キットを用いる生物検定法（kit-based bioassay）を指定している。

(2)米国 EPA におけるスクリーニング法としての利用

米国環境保護庁（EPA）は、以下の方法を公定法 として制定している。

①Method 4425 （2000 年 11 月）

Method 4425 には、ヒトの培養細胞を用いて試料中のダイオキシン類濃度を分析できる P450 Human Reporter Gene System（P450HRGS）測定法が用いられている。

ダイオキシン類の毒性の発現は、細胞内にある Ah レセプターに結合し、遺伝子に作用することによって起こるとされている。P450HRGS は、上記毒性発現メカニズムを利用し、ヒト由来の細胞を用いたレポータージーンアッセイによるスクリーニング法である。

P450HRGS には、ヒト肝がん由来細胞に蛍の発光にかかわる酵素（ルシフェラーゼ）の発現遺伝子が導入されている 101L 細胞が用いられる。

P450HRGS の測定原理は、101L 細胞にダイオキシン類を含んだ試料を暴露させて最終的に生成されるルシフェラーゼという酵素に、基質であるルシフェリンを加えた際に生じる発光量を測定し、標準試料の発光量から作成した検量線により定量することによって、ダイオキシン類の毒性等量を求めるというものである。

ヒト由来の細胞を用いていることから、ヒトへの健康リスクを評価しようとする場合には、P450HRGS を利用することによって、ヒト細胞への影響を直接調べることができ、リスク評価に有効である。

対象媒体は、土壌、底質、組織、水である。

②Method 4025 （2002 年 10 月）

Method 4025 の対象触媒は土壌であることから、主に土壌や底質のスクリーニング法として使用されている。

Method 4025 は、抗ダイオキシン抗体を含むエンザイムイムノアッセイ（Enzyme Immunoassay :EIA）を用いたスクリーニング手法である。EIA とは、ダイオキシン類に特異的に反応する抗体による抗原抗体反応を利用して、試料中のダイオキシン類の量を標識物質の反応によって定量する方法であり、抗ダイオキシン類抗体に対して、抗原と酵素標識抗原がその濃度比に応じて競合的に結合する性質を用い、酵素標識抗原の酵素活性の

測定を行う。

EIA による簡易分析法は、低コスト及び高効率で汚染状況を判断することができることから、汚染の有無の事前確認や汚染範囲の確定に用いられている。

なお、Method 4025 の手順や安全性等の概要について、EPA の資料を訳出したものを巻末の参考資料に示す。

上述の欧米諸国における公定法としてのダイオキシン類簡易測定法は、細胞や抗体を用いた生物検定法である。生物検定法は、日本においては公定法を補完する方法とされていることから、これらの方法を適用する場合、より厳格な測定条件の実施が必要とされる。

第3章　簡易測定法に関する動向

3.1　低濃度PCBの対応措置のための簡易測定

PCB（ポリ塩化ビフェニル）による汚染は昭和 40 年代に大きな社会問題となったが、近年になって低濃度の PCB による汚染の問題が生じている。これらは、柱状トランスなどに含まれている PCB に比べて含有濃度はわずかだが、従来 PCB の含有が想定されていなかった製品に汚染が含まれていたことから波紋が広がった。また、大量の製品が現存しているために、PCB 含有物の処理基準値の設定の問題とも関連しており、現在は有識者によって処理方策が検討されているところである。低濃度 PCB 問題の経緯は以下の通りである。

平成 12 年 7 月、PCB を使用していないとする変圧器に充填された電気絶縁油から微量の PCB が検出された旨の問い合わせが、ユーザー企業から電機メーカー数社に対してあったため、社団法人日本電機工業会（JEMA）では、会員企業に対して過去における PCB 検出事例の有無を確認した。その結果、会員企業の 6 社が製造した変圧器等で微量の PCB 検出事例が存在することが判明した。

さらに JEMA では、電気機器の製造工程及び当該機器に使用した電気絶縁油についても調査した結果、6 社が製造した一部の電気機器には PCB 不含見解の得られない再生絶縁油が使用されており、微量 PCB 混入の可能性が否定できないことが判明したため、この調査結果を平成 14 年 7 月に経済産業省及び環境省へ報告した。

この報告に対して両省は、平成 14 年 7 月 12 日付け通達により、JEMA 及び微量の PCB 検出事例等があった 10 社に対して、「①PCB 含有の判別を行う調査、②原因の解明、③関連ユーザーへの情報提供等」の指示をしたことから、JEMA では電気機器を製造する会員企業 26 社で構成する「微量 PCB 検出変圧器等対策検討委員会」を設置し、電気絶縁油及び PCB の使用状況を調査するほか、電気機器ユーザー及び経済産業省資源エネルギー庁資源・燃料部長から（社）潤滑油協会を通じて JEMA が実施する調査への協力を要請された電気絶縁油メーカーの協力を得て微量 PCB 混入原因の解明調査を実施し、平成 15 年 11 月に「変圧器等への微量 PCB の混入可能性に関する調査結果について」（以下「JEMA 報告書」という）として、経済産業省及び環境省に報告している。

JEMA 報告書における調査は電気機器メーカーにおける使用電気絶縁油の状況、PCB

不含確認状況、電気絶縁油入り電気機器の種類と生産台数、製造工程での混入の可能性、製造工程における人的要因の調査、電気機器に使用した部品・材料等の調査、微量 PCB 検出事例のあった機器メーカーが自社の製造機器に対して新たに充填されている電気絶縁油の PCB を分析したサンプル調査、ユーザーからの検出事例連絡を基にした調査、並びに電気絶縁油メーカーの原料調達・精油工程・輸送から機器メーカーの製造工程等を経て納入後の機器における混入の可能性まで広範囲に実施されたものの、電気絶縁油のライサイクル上のどの段階で微量 PCB が混入したかについての原因解明と汚染範囲の特定には至らなかった。

経済産業省及び環境省は、JEMA 報告書による電気絶縁油中の低濃度 PCB は変圧器等電気機器内部に密閉された状態にあり、直ちに生活環境への影響が懸念されるものではないが、このような低濃度 PCB 汚染電気絶縁油が充填している変圧器等電気機器（以下、「低濃度 PCB 汚染電気機器」という）については、その実態を踏まえ PCB 廃棄物として確実かつ適正に対応する必要があると判断し、電気絶縁油のライフサイクルに係わる全ての関係者の協力を得て追加調査を行い、原因究明を図るとともに、低濃度 PCB 汚染電気機器に対する特定や対応の基本的方向を検討するために、共同して平成 15 年 12 月 26 日、専門家８名からなる「低濃度 PCB 汚染物対策検討委員会」（委員長：永田勝也 早稲田大学理工学部機械工学科教授）を設置した。

なお、調査を進める過程の平成 16 年２月には、電気絶縁油を用いる地中送電線として設置されている OF ケーブルの電気絶縁油からも低濃度の PCB が検出され、明確な混入原因が究明できなかったとする内容の報告「OF ケーブル設備からの微量 PCB 検出とその対応について」（以下「OF ケーブル報告書」という）が電線メーカー９社から経済産業省に対して行われたため、OF ケーブル中の電気絶縁油の低濃度 PCB 混入原因についても併せて調査を進めることとした。

3.1.1　PCB 簡易測定方法の検討状況

(1)検討方法

低濃度 PCB で汚染された絶縁油が多数存在していることが明らかとなってきており、より安価かつより迅速にその PCB を定量する方法の必要性が増している。このため、経済産業省及び環境省から検討会の運営を委託されている(財)産業廃棄物処理事業振興財団では、そのような測定方法を広く募集し、その実用性及び分析の正確さや精度等を含めて評価を試みている。

(2)簡易な測定技術の募集

現行の絶縁油中の PCB 測定方法は、微量かつ高度な測定方法となっており、一般には測定に時間がかかり、測定費用が高いものもある。こうした背景から、近年、民間企業等において、様々な測定手法が開発され、既に一部で利用されている。このため、本検討における対象技術については、以下の用件を満たすものを広く募集することとした。

なお、対象技術の募集は、平成 16 年 4 月 7 日から 5 月 10 日までの間実施した。応募件数は 22 機関 30 技術であった。

表 3-1　PCB 簡易測定法の応募要件

簡易な測定技術の募集

Ⅰ. 応募対象技術の要件

- PCB 廃棄物として処理前の油中の PCB を直接、あるいは前処理（抽出とクリーンアップ等）を経て測定する技術
- 現時点で開発済みであること（既に実用化されている技術、あるいは実用化が見込まれる技術)。
- 現状の測定法に比べ、分析時間が短く、分析費用が安価なこと。
- 検出下限値の目安（0.2mg/kg、0.5mg/kg、2mg/kg）に該当すること。

Ⅱ. 応募機関等の要件

- 測定技術の開発者／機関又は当該開発者／機関から依頼を受けた機関。ただし、前処理が必要な PCB の検出・測定技術のみの開発者／機関については、前処理技術開発／実施機関と共同で応募のこと。(なお、当該開発者／機関において、技術情報を提供／説明できる前処理を前処理実施機関に依頼して実施する場合に限り、当該開発者／機関だけで応募することができる。)
- １つの測定技術につき、１機関又は１グループの応募に限る。

(3)評価の実施方法

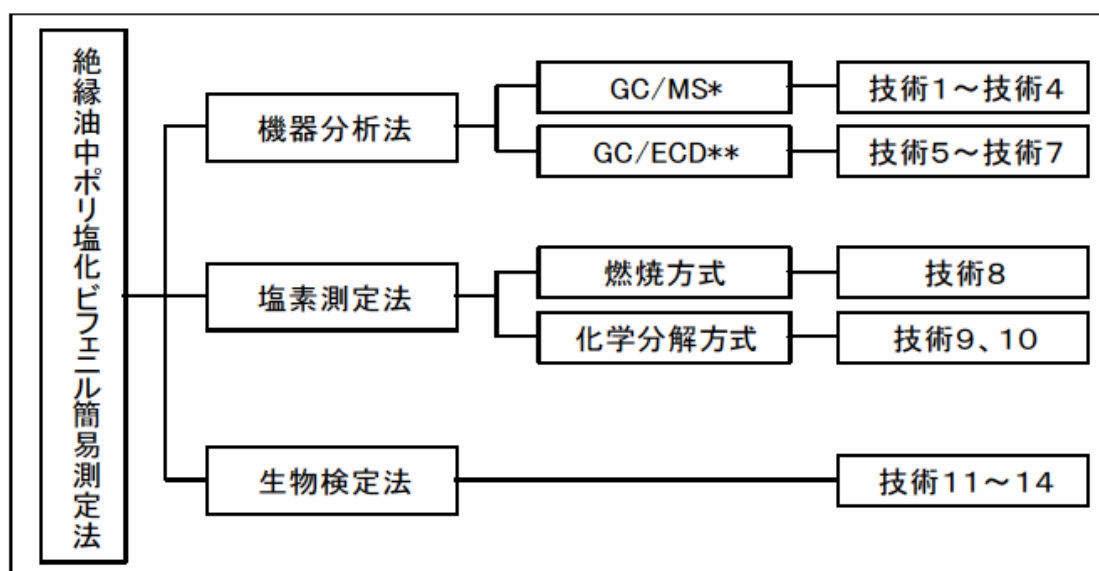
評価は応募された書類による基本的な評価 (一次評価)、ヒアリングによる適用可能性評価（二次評価)、分析試験による技術評価（三次評価）の順に行った。

応募された測定技術の概要を表に示す。

(4)検討結果

応募のあった 22 機関 30 技術について、書類審査（一次評価）とヒアリング審査（二次評価）を行い、応募技術及び応募機関の要件を満たしている 12 機関 14 技術を本検討（三次評価、分析試験）の対象とした。

①検討対象技術の分類

今回の検討対象とした技術は、現行の測定方法と同じ機器を使用するが前処理等を改良した方法（以下「機器分析法」という）、検体を燃焼（熱分解）又は化学分解して塩素濃度を測定する方法（以下「塩素測定法」という）、生物学的な技術により測定する方法（以下「生物検定法」という）に大きく分けられる（図 3-1 参照）。

＊ GC-MS ：ガスクロマトグラフ／質量分析計

＊＊GC-ECD：ガスクロマトグラフ／電子捕獲型検出器

図 3-1 検討対象技術の分類

出典：(財)産業廃棄物処理事業振興財団

②検討対象技術の概要

一次・二次評価を通過し、三次評価の検討対象となった技術の概要を表に示す。

表 3-2 各技術の前処理法及び測定機器

技術No	前処理方法	測定機器
技術1	平成4 年厚生省告示192 号 別表第2 準拠	GC-ITMS/MS （イオントラップ型MS/MS）
技術2	PCB 高速前処理システム	GC-MS（四重極型）
技術3	ヘキサン希釈	GC-MS/NCI（ガスクロマトグラフ-質量分析/負イオン検出器付化学イオン化分析装置）
技術4	固相抽出⇒DMSO⇒ヘキサン	HRGC-LRMS(四重極型)
技術5	ヘキサン⇒硫酸処理	GC-ECD（キャピラリカラム）
技術6	ヘキサン⇒フロリジル及びシリカゲル処理	GC-ECD（パックドカラム）
技術7	ヘキサン溶解⇒濃硫酸処理（4～10回）	GC-ECD（キャピラリカラム）
技術8	なし	燃焼－電量滴定微量塩素分析装置
技術9	なし	金属ナトリウム塩素化－イオンクロマト測定装置
技術10	なし	金属ナトリウム塩素化－電極測定装置
技術11	DMSO（ジメチルスルホキシド）⇒ヘキサン⇒硫酸シリカゲルカラム処理⇒DMSO	PCB Rapid Test Kit
技術12	DMSO⇒ ヘキサン⇒発煙硫酸処理 ⇒DMSO	PCB ELISA キット （ELISA：酵素免疫測定法）
技術13	DMSO 層PCB 抽出	バイオセンサー（小型自動測定機）
技術14	DMSO 層PCB 抽出	簡易判定キャピラリー

③三次評価結果（中間結果）

測定費用については、いずれの測定技術（14 技術）も、一度に多数の検体の測定（又はキット製品を販売）を依頼した場合、1 検体当たり概ね5,000 円以下（人件費込み）での実施が見込まれる技術であり、約2 万円以上かかる現行の測定方法の1/4 以下であることを確認した。なお、キット製品については、自ら測定を実施しない場合は別途、受託測定費用が必要となる。

測定時間については、いずれの測定技術（14 技術）も、1 検体当たり数時間以内（多くは 1 時間以内）に測定結果を出すことが見込まれる技術であり、概ね一日以上かかる現行の測定方法と比較して充分な迅速性があることを確認した。

分析試験結果の評価については、評価の対象となる各応募機関に 20 種類の共通試料を成分・濃度を未通知で配布し、応募した測定方法により、1 種類の試料に対して 3 回測定した結果を回収している。回収した測定結果は、真値とした中立機関による GC-MS 測定値を基に、測定精度（真値に対する 3 回測定平均値の乖離率）・測定結果のバラツキ度合い（変動値）・偽陰性（真値に対する許容範囲より低い値を示す可能性）等の観点から、評価・検討中である。

3.1.2　PCB の簡易測定技術

絶縁油等の簡易な測定方法として有力と思われる技術を広く募集し、その開発状況や技術的な特徴及び経済性等について確認・検討した。その結果、応募のあったうち 14 技術については、いずれも多数の検体を分析する場合には、1 検体当たり約 5,000 円以下（人件費込み）、数時間以内（多くは 1 時間以内）に測定結果を出すことが見込まれる技術であることを確認した。また、分析試験結果を踏まえた簡易な測定技術の評価については現在、検討中である。

1990 年以降に製造された機器については、PCB 混入に対する品質管理が強化されており、JEMA 報告書に「機器メーカーの製品出荷時における微量 PCB の混入はないと判断する」と記載されているが、ユーザーにより 1990 年以降で PCB 検出と報告された事例があった。その一部を、機器メーカーが改めて分析機関に依頼して再測定したところ、その測定結果に、不検出（ND）、あるいはユーザーの測定結果と著しく数値が異なる事例があったことが検討会に報告された。

また、現在、PCB の簡易測定方法として公表されているものについて、以下に概要を紹介する。

(1)バイオセンサーによる方法

バイオセンサーを用いた油中全 PCB 濃度の簡易測定方法である。この方法は抗 PCB 抗体を用いたものであり、その検出方法としては PCB と反応しなかった抗 PCB 抗体を固定相上に蓄積させた後に発色させ、その色調によって濃度判定を行う方法である。別法として固定相上に蓄積させた抗 PCB 抗体を蛍光ラベル化し、フローセルを用いたポータブル

検出器によって濃度判定を行う方法がある。

試料は、絶縁油を直接ジメチルスルホキシド（DMSO）に抽出し、この抽出液を直接用いて測定を行っており、すべての機材に可塑性があるため、現場測定が可能な方法である。

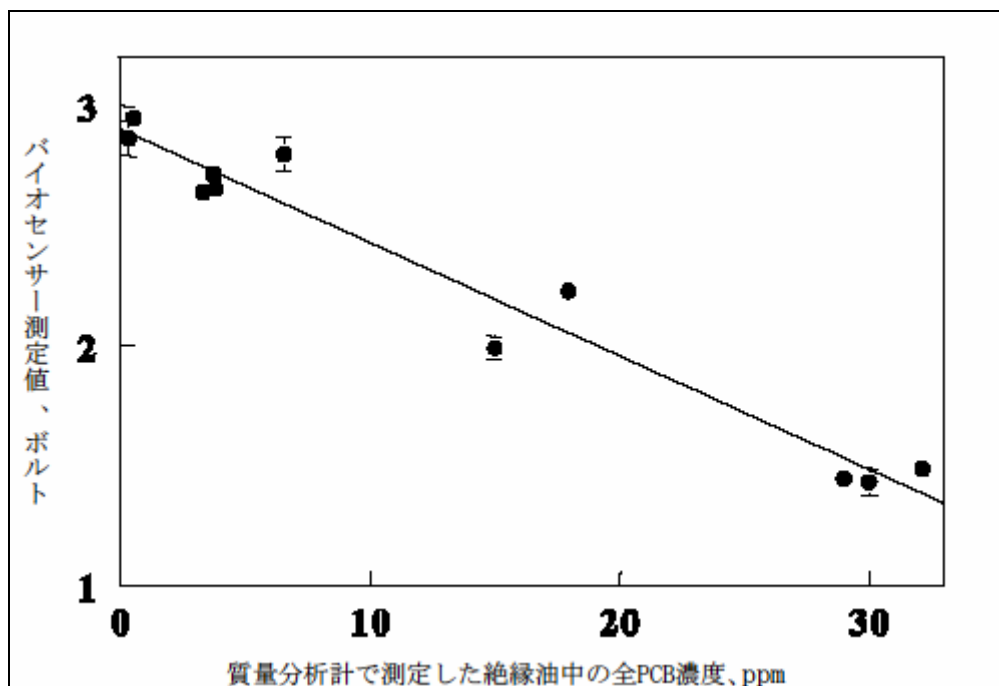



図　バイオセンサーの出力値と質量分析計で測定した絶縁油中 PCB 濃度との関係

出典：電力中央研究所

(2)ELISA 法による方法

①ELISA による油中 PCB 簡易測定技術

この方法は、固定化された抗 PCB 抗体と試料液中の PCB を反応させ、競合反応の結果、PCB と反応せずに酵素標識体と反応した抗 PCB 抗体量に発色基質を作用させて、吸光度を測定するものである。

試料は、DMSO 抽出→ヘキサン逆抽出→シリカゲル処理→硫酸処理→水洗浄→濃縮・DMSO 転溶からなる抽出・前処理を行う。

②EnBio PCB Rapid Test Kit for Oil

この方法は、PCB と結合した抗 PCB モノクロナール抗体と未結合のものをクロマトグラフィーで分離し、その着色の比をクロマトリーダで読み取ることにより 2ppm の濃度に対して白・黒・グレーの判定を行うものである。

試料は DMSO 抽出→ヘキサン逆抽出→シリカゲル処理→硫酸処理→水洗浄→濃縮・DMSO 転容かならなる抽出・前処理を行う。この前処理操作もキット化されている。

③酵素免疫測定法

この方法は、抗 PCB 抗体に対する PCB と標識 PCB の競合反応を利用したもので、標識 PCB と結合した抗体量を比色計によって測定するものである。試料は、DMSO 抽出及び固相カートリッジカラムによる油分除去により、抽出・前処理を行う。

(3)GC/ECD による方法

この方法は各種報告されているが､主に抽出･前処理方法の簡略化を図ったものである。公表されている技術の抽出・前処理方法は以下の通りである。

・ヘキサン溶解→フロリジルカラム処理→シリカゲルカラム処理
・ヘキサン溶解→硫酸処理
・GPC 分取
・フロリジルドライカラム処理→硫酸処理
・アセトニトリル分配→シリカゲルカラム処理→硫酸処理
・ヘキサン溶解→発煙硫酸処理
・DMSO 抽出→固相抽出→多層シリカゲルカラム処理
・ヘキサン溶解→硫酸処理→GPC 分取

(4)燃焼・イオンクロマトなどによる方法

①燃焼・電量滴定法または燃焼・イオンクロマト法による油中 PCB 濃度の簡易迅速分析法

この方法は、絶縁油試料を直接電気炉に導入して燃焼させ、発生したハロゲンを吸収液に吸収させた後、塩化物イオンを電流滴定法またはイオンクロマトグラフによって測定するものである。試料の抽出・前処理は特に必要としない。なお、絶縁油にトリクロロベンゼン類などを含む場合は、高く見積もられるので補正係数が用いられる。

②金属ナトリウムを含む PCB 分解試薬を利用したオイル中 PCB のイオンクロマトグラフィー簡易測定法

この方法は、オイル中の PCB を金属ナトリウムで分解して生じた塩化物イオンをイオンクロマトグラフィーによって測定するものである。試料の抽出・前処理は特に必要とし

ない。なお、絶縁油にトリクロロベンゼン類などを含む場合は、高く見積もられるので補正係数が用いられる。

(5)低分解能質量分析法による方法

①固相抽出 LRMS 法

この方法は、告示法で用いられている HRMS（高分解能準量分析法）を LRMS に置き換えたものである。試料は、固相抽出→DMSO 溶出→ヘキサン抽出によって抽出・前処理が行われる。

②「PCB 高速前処理システム」を用いた絶縁油中 PCB の簡易迅速測定技術

この方法は、 2 種のカラムを直列配置させた HPLC システムでカラムスイッチング技術によって自動前処理を行うものである。測定は LRMS を用いるが、MS/MS 法や ECD 法にも適用可能である。

3.2　RoHS 指令の対応措置のための簡易測定

ＥＵでは、電気電子機器に係る特定有害物質の使用制限に関して、「欧州電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関する欧州議会及び理事会指令（Directive 2002/95/EC OF the Eueopean Parliament and OF the Council OF 27 January 2003 on the restriction OF the use OF certain hazardous substances in electrical and electronic equipment。以下、RoHS 指令）が 2003 年 2 月に発効された。

同指令では、2006 年７月１日以降、上市される新しい電気電子機器に関して、鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、臭素系難燃剤（ポリ塩化ビフェニール（PBB）及びポリ臭化ジフェニルエーテル（PBDE)）の６物質の使用を禁止している（第４条)。

RoHS 指令の目的は、有害物質含有製品の販売を防止することであり、WEEE 指令による廃電気・電子機器の処理で、ヒトと環境への悪影響を防止することである（第１条)。また、RoHS の規制対象製品は表の通りである。

表 3-3　RoHS の対象製品（WEEE 指令附属書ＩＡ）

No.	製品の種類	RoHS 適用製品
１	大型家庭用電気製品	○
２	小型家庭用電気製品	○
３	情報技術・電気通信機器	○
４	消費者用機器	○
５	照明器具	○
６	電気・電子工具（大型の据付型製造業工具を除く）	○
７	玩具並びにレジャー、スポーツ器具	○
８	医療関連機器（すべての移植機器及び汚染機器を除く）	適用除外
９	モニター及び制御用機器	適用除外
１０	自動販売機	○

現在、EU 加盟各国内では RoHS 指令に基づき、各国の法制化が進められている。RoHS が実行に移されると、家電製品等を EU 内に輸出する国内の家電メーカーなどは、製品に有害物質が含まれないように対策を実施しなければならない。そのため、製品のライフサイクルの中で使用禁止物質が混入しないように、メーカーは対策を徹底する必要が生じてくる。発注する部品メーカーに対して、RoHS 指令で使用禁止となる物質が含まれていない旨の「不使用証明書」の提出を求める旨の指針を作成している企業もあり、中小を含めた国内の企業が RoHS 指令の影響を受けることになり、環境測定の契機が増大するものと見られている。

RoHS 指令の使用禁止物質に関する EU の公定法はまだ定められていないが、ISO や EPA の測定方法を参考にして、すでに測定方法の指針を定めている国内企業や測定機関もある。その場合、重金属類（鉛、水銀、カドミウム、六価クロム）の測定については、ICP 発光分光分析法を採用し、スクリーニング等を目的とした簡易測定に蛍光Ｘ線分析装置（XRF）を採用していることが多い。

ICP 発光分光分析では、検体が溶液であることから、RoHS 指令対象試料の場合、熱分解、融解法、抽出法などの前処理が必要になるとともに、測定に高い習熟技術が要求され、測定に時間を要する等の問題がある。それに対して蛍光Ｘ線分析は、検体を非破壊でそのまま分析できるのみならず、操作も簡便で結果もすぐ判明するために、簡易測定法としての需要が今後一層高まることが見込まれている。

RoHS 指令は 2006 年 7 月から発効予定で、EU に製品を輸出するメーカーはこの時期までに対応する必要がある。そこで、セットメーカーは素材・パーツメーカーにグリーン調達基準を示し、有害物質を含まないものを納入するよう、含む場合は含有量を示して納入するように要求し始めた。

これを受けて、納入業者は素材等の分析を受託分析事業者や公設試に依頼した。大気・水質関連の分析方法はすでにかなりの程度まで整備されているが、プラスチック中に含まれる微量有害成分の分析法については整備が遅れており、分析担当者は分析方法の調査・工夫を自ら行う必要があった。用いた方法の妥当性を確認するためには、試料に類似した標準物質を分析して、特性値と同等の結果が得られるかで判定するのが常であるが、この種の標準物質はわずかしか存在しないという問題がある。電気電子機器メーカーは自社の製品に責任を持つために必要な分析データを集める上で種々の測定が必要であるが、規制当局も税関等で商品検査のための測定を行うことになる。税関が製品の一部を切り出し、試験片として使用するような破壊分析を行うと商品価値がなくなってしまう。

そのため JBCE（在欧日系ビジネス協議会）では、市場監視のための検査について、比較的低コストで時間のかからない非破壊検査を基本にして欲しいこと、特に金属元素については試料を溶かさないで測ることのできるエネルギー分散型蛍光 X 線分析（EDXF）の使用を認めることを EU に対して提案している。すなわち、前処理なしで簡便に測定できる分析機器が求められており、携帯型の蛍光 X 線分析装置（図 3-3、後述）を用いた検査が想定される。なお、臭素系難燃剤についても非破壊で検査できる方法の探索が行われている。

3.2.1　ICP 発光分光分析

RoHS 指令の規制対象物質の測定分析の際に公定法となる見込の高い ICP 発光分析法について概要を示す。ICP（誘導結合プラズマ）の生成は、石英製三重管トーチの上端部外側に高周波コイルを巻き付け、高周波コイルに高周波電源からの電力を印加してアルゴンガスを放電させる。ネブライザで霧状にした溶液がアルゴンプラズマ中に導入されると、溶液中に存在していた金属元素は、6000～9000℃の熱でイオン化、原子化されるとともに励起され、最外殻電子が軌道遷移を起こし励起状態となる。励起状態の原子は、励起によって得たエネルギーを光として放出し基底状態に戻る。

軌道電子は、エネルギーの高い軌道に移る。この電子はより低いエネルギーの軌道に移り、このとき、各元素固有の波長の光を放出する。この発光線を検出することにより、波

長から定性分析を、発光強度から定量分析を行うことができる。
RoHS 指令で対象となる製品、材料はプラスチックなどの有機物質が多い。プラスチックの分解には硫酸等を使用することで分解反応速度を促進できる。しかし、検液は硫酸等の含有率が高くなると干渉及び感度の低下が見られる。

3.2.2　蛍光Ｘ線分析（XRF）

物質にＸ線を照射すると、蛍光Ｘ線といわれる電磁波が放出される。蛍光Ｘ線のエネルギーは、元素固有であるため、それを分析することにより元素分析が可能になる。これを利用したのが蛍光Ｘ線分析装置である。非破壊で手軽に分析できるため、スクリーニングや簡易測定法として用いられる。
Ｘ線は可視光線と同じ電磁波の一種であるが、その波長が 100〜0.1Åと非常に短いことだけが異なっている。そして、一般の電磁波に比べＸ線は容易に物質を透過し、その程度は、物質に含まれる原子の原子番号が小さくなるほど強くなる。蛍光Ｘ線分析は、Ｘ線を物質に照射し、発生する固有Ｘ線（蛍光Ｘ線）を利用する方法である。その蛍光Ｘ線とは、照射したＸ線が物質構成原子の内殻電子を外殻にはじき出し、空いた空間（空孔）に外殻電子が落ちてくるとき、余ったエネルギーが電磁場として照射されたものである。これら蛍光Ｘ線は元素固有のエネルギーを持っているので、そのエネルギーからモズレー則により定性分析が、そのエネルギーのＸ線強度（光子の数）から定量が可能になる。
蛍光Ｘ線分析は、Ｘ線領域の分光分析であると言える。試料を溶液化して測定する原子吸光分析・発光分光分析と同じ性質を持っている。例えば、フレーム原子吸光分析（FLAAS）では試料中の元素を 2000〜3000℃のフレーム炎の中で原子化させ、ICP 発光分光分析（ICP－OES）では 6000〜9000℃のプラズマ炎で励起させる。蛍光Ｘ線も、それらの手法と同じように試料中の元素をＸ線で励起させ、情報を得る。
ICP 発光分光分析では、検体が溶液であることから、RoHS 指令対象試料や土壌試料の場合、熱分解、融解法、抽出法などの前処理が必要になる。蛍光Ｘ線分析は、簡便、迅速に固体を非破壊で測れる手法である。現場で迅速に測定したいニーズに対応した、ppm オーダーの測定ができる装置の出現で、国内の装置出荷台数は大幅に伸びている。
プラスチック試料中の有害物質を ppm オーダーで分析する技術は、妨害散乱線をフィルタリングすることによって実現されている。また、塩化ビニルが素材であると有害物質が低めに検出されていたが、素材中の塩素量を自動で認識し、検量線を補正できるソフトも開発されている。最近は、検出器に、液化窒素を必要としない電子冷却式を採用した装

置が開発され、さらに汎用性が高くなっている。

図 3-3　携帯型の蛍光 X 線分析装置

出典：（株）リガクのホームページより

3.2.3　蛍光X線分析装置を利用した RoHS 対応有害物質測定システム

前項の蛍光 X 線分析装置を利用し、RoHS に対応した簡易測定を自動化したシステムがすでに実用化されている。

松下電器産業（株）と計測分析機器製造のエスアイアイ・ナノテクノロジー（株）は共同で、RoHS 指令に対応した蛍光X線分析法による、工場等の生産現場で運用可能な高速・高精度有害物質測定システムを業界で初めて開発・実用化した。このシステムを製品化したものが、2004 年 12 月から販売されている。

このシステムは、測定物の構成元素や構成比に依存することなく、簡単かつ従来比で最大 1/20 の時間で効率的に有害物質の含有量を測定することが可能であり、生産現場において、誰でも簡単に、低コストな部品検査ができる特徴がある。

また、試料組成に応じ、最適な時間で測定を行うため、効率的かつ高精度の測定が可能になる。従来の測定方法では、試料組成分に依存して測定時間の過不足、測定精度の過不足が発生し、低効率な測定を行っていたが、分析中リアルタイムに測定値の分散度を監視することで、必要最小限の時間で測定を終了する。

さらに、測定結果の自動判定を実施、専門知識が不要な簡単オペレーションを実現している。従来は測定値判断に高度な技術スキルが要求され、生産現場での使用の大きな負荷

となっていたが、自動判定アルゴリズムを用いることで、判定の自動化が可能となり、作業者の技術スキルが不問になった。

測定中に測定値を監視し精度を算出、基準値と照合する作業を繰り返すよう設計されている。精度が基準値を下回った時点で測定を終了し、そのときの測定値と精度を表示する。精度が一定に保持されるため、試料組成の影響を最小限に抑えている。

あらかじめ設定された基準値と測定値、精度を独立に比較することで、測定値と信頼性を同時に合否判定する事が可能である。この自動判定アルゴリズムは、作業者に技術スキルを要求することなく、簡単に判定ができるシステムを構築する。

汎用的分析を行う基本測定部と、RoHS 対応の判定アルゴリズム部をモジュール化した構成とし、判定アルゴリズム部は各種規制法に合わせた変更をすることで他の有害物質測定への拡張が可能になっている。

3.2.4　その他の簡易測定法

RoHS 対応の簡易測定法として、蛍光Ｘ線分析法の他に、ラマン分光法などによる測定法が開発中である。

ラマン分光法は、物質の化学組成の同定や分子構造の解析に有効な分析法であり、最近は特に注目されている。物質にレーザー光を照射すると、その一部は散乱され、物質との相互作用により入射光の波長が変化した微弱な散乱光が存在する。これがラマン効果であり、この散乱光を解析することにより、物質の化学構造や結晶構造に関する情報が得られる。ただし、ラマン散乱光の強度は非常に微弱なため、特に高性能の光学系が必要になる。

富士通研究所（株）では、ラマン分光法を用いた RoHS 対応の簡易分析法を研究中であり、日本電子（株）ではそれを利用した臭素系難燃剤の分析手法を開発中である。

また、富士通研究所（株）によると、六価クロムを含む金属表面のクロムメート処理に関して、ラマン分光法に着目し、クロメート処理として一般的な鉄の基材上の亜鉛めっき後のクロメート処理やアルミニウム基材上クロメート処理品、標準試料として各クロム酸試薬を用いて、六価クロムとその他のクロムを区別して検出可能かどうかについて検討している。

さらに、クロメート処理時間やクロメート膜厚との関係、同じく六価クロム分析の検討が行われているXANES法(Spring-8 利用)や従来の化学分析法との比較を行っている。その結果、ラマン分光法では、亜鉛めっき上のクロメートやアルミニウム上のクロメートも、六価クロム標準試薬と同じ 600～1000cm^{-1}の間にピークが検出され、クロメート処理時間

や膜厚により得られる強度に違いがあることが判明した。また、XANES法でも六価クロム特有のピークが検出され、六価クロム検出の有無について、化学分析、ラマン分光法、XANES法の間で相関が得られたという。

ラマン分光法については、試料の加工もほとんど必要なく、数分で測定できるため、今後の測定法としての確立が期待されている。

3.3　水質総量規制制度における簡易測定

東京湾、伊勢湾及び瀬戸内海の閉鎖性海域においては、有機汚濁の代表的な指標であるCOD を対象項目として、昭和 54 年以来水質総量規制制度が実施されてきた。その後、第５次総量規制からは新たに窒素・りんが対象物質として追加されている。

水質総量規制制度の対象となる事業場からの排出水には、汚濁負荷量の測定が義務づけられており（公定法)、環境省の告示によって測定方法が定められている。当初、窒素・りんの水質については、自動計測器により計測する方法及び指定計測法により計測する方法等の３つの方法によることとされていた。

表 3-4　窒素及びりんに係る汚濁負荷量の測定方法

<table>
<tr><th>排水量(㎥)</th><th>水質の計測方法</th><th>水量の計測方法</th><th>測定の頻度</th></tr>
<tr><td>400 以上</td><td>(1)自動計測器
(2)コンポジットサンプラーにより採水し、指定計測法</td><td>(1)流量計又は流速計
(2)積算体積計</td><td>毎日</td></tr>
<tr><td>200 以上
400 未満</td><td rowspan="3">(1)自動計測器
(2)コンポジットサンプラーにより採水し、指定計測法
(3)指定計測法((2)を除く)
(4)簡易な計測方法((1)を除く)</td><td rowspan="3">(1)流量計又は流速計
(2)積算体積計
(3)JISK0094 の 8 に定める方法((1)及び(2)を除く)</td><td>1 回以上／7 日</td></tr>
<tr><td>100 以上
200 未満</td><td>1 回以上／14 日</td></tr>
<tr><td>50 以上
100 未満</td><td>1 回以上／30 日</td></tr>
</table>

環境省では平成 16 年 3 月に測定方法の告示を改正し、日平均排水量 50 ㎥以上 400 ㎥未満の事業場における排出水の汚染状態の計測方法として、新たに簡易測定法を追加した（表 3-4)。限定的であるが、環境基準や排出基準を公的に測定する方法として、簡易測定法を

公定法として環境省が認めたことは異例のことであり、今後の簡易測定法のあり方を考える上で重要な契機である。

さて、総量規制における簡易な計測法については簡易計測器と半自動計測器があるが、簡易計測器とは、窒素・りんの測定を試料の採取から分解及び測定までの工程を主導で行い、測定を簡便にできる計測をいう。すなわち、分解した試料を専用試薬により発光させたのち、専用の分光光度計または光電光度計により測定し濃度が直読できる計測器である。本計測器には検量線が内蔵されているため、測定の度に検量線を作成する必要がない。また、測定に使用する試薬はあらかじめ調合され、1 回分の試薬がパック化あるいはバイアルに分注されている。

市販されている簡易計測器による窒素の測定方法には、計測器による発色法、還元法及び紫外線吸光光度法などの吸光光度法がある。りんについては、各計測器ともモリブデン青吸光光度法により行われているが、機種により測定条件が異なる。

簡易計測器における試料の分解は、JIS 法による高圧蒸気減菌器を用いて 120℃、30 分間行う方法の他に、小型の専用の分解機（ブロックヒーター）を用いて行われている。現在、市販されている簡易計測器による窒素・りんの測定方法を表 3-5 及び表 3-6 に示す。これらの簡易計測器は、公定法として認められる以前から、企業の排水の自主管理等に広く用いられてきた。

表 3-5　簡易計測器の窒素の測定方法

測定方法	分解温度、時間	測定範囲 (mgN/L)	測定波長 (nm)
ジメチルフェノール法	100℃、60 分	1～18	330
Zn 還元ナフチルエチレンジアミン法	120℃、30 分	0.2～10	525
Cd 還元ゲンチシン酸法	120℃、30 分	0.1～10	430
クロモトロープ酸法	100℃、30 分	0.5～25	410
UV 法	120℃、30 分	0.05～2	220

（出典　安部(2004)）

表 3-6　簡易計測器のりんの測定方法

測定方法	分解温度、時間	測定範囲(mgN/L)	測定波長(nm)
モリブデン青法	120℃、60 分	0.05～5	660
モリブデン青法	120℃、30 分	0.01～0.8	880
モリブデン青法	120℃、30 分	0.03～1.6	709
モリブデン青法	100℃、30 分	0.05～1.5	690
モリブデン青法	100℃、30 分	0.02～1.1	880

（出典　安部(2004)）

半自動計測器は、試料の採取を手作業で行い、その後の試料の分解から測定までの工程を自動的に行う計測器をいう。全窒素、全りん自動計測器との違いは、試料の採取を自動的に行うかあるいは手作業で行うかの点である。半自動計測器には、流れ分析法によるものと化学発光法による方式のものに分類される。

流れ分析法による窒素計測器及びりん計測器には、FIA 方式と CFA 方式のものがある。FIA 方式は、細管に連続的に流したキャリア液中に試料及び試薬溶液を注入して測定する。一方、CFA 方式は一定間隔で試薬等に気体を注入して分節しながら測定を行うものである。

現在市販されている半自動計測器による窒素の測定方法としては、Cu-Cd 還元ナフチルエチレンジアミン法、UV 法及び化学発光法である（表 3-7）。

表 3-7　半自動計測器の窒素の測定方法

測定方法	分解温度、時間	測定範囲 (mgN/L)	測定波長 (nm)
Cu-Cd 還元ナフチルエチレンジアミン法（FIA）	150℃連続加圧	0.02～10	540
UV 法（FIA）	150℃連続加圧	0.05～20	220
Cu-Cd 還元ナフチルエチレンジアミン法（CFA）	120℃連続加圧	0.02～10	550
UV 法（CFA）	120℃連続加圧	0.05～10	220
化学発光法	750℃接触熱分解	0～500	590～2500
化学発光法	850℃接触熱分解	0～100	590～2500

（出典　安部(2004)）

りんについては、流れ分析法によるモリブデン青法がある（表 3-8)。

表 3-8　半自動計測器のりんの測定方法

測定方法	分解温度、時間	測定範囲(mgN/L)	測定波長(nm)
モリブデン青法(FIA)	150℃連続加圧	0.02～2	710
モリブデン青法(CFA)	120℃連続加圧	0.005～1	800

（出典　安部(2004)）

また、参考までに、ある簡易測定機器と公定法（自動計測）による測定機器との測定時間や測定費用の比較について、表 3-9 に示す。簡易測定法又は公定法ともに、測定機器によって性能の差があるため、必ずしもすべてがこの比較に合致するわけではないが、両者の特徴を比較する上で参考になる。

表 3-9　簡易測定法と公定法（自動分析法）との比較

	簡易測定法（Ａ社製品）	公定法（Ｂ社製品）
測定範囲	窒素：0.200～10.0mg/l りん：0.050～5.00mg/l （高濃度試料は希釈後、測定）	窒素：0.5～20.0mg/l りん：0.05～2.00mg/l （高濃度試料は希釈後、測定）
測定方法	窒素：ペルオキソ二硫酸分解―亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 りん：ペルオキソ二硫酸分解―モリブデン青吸光光度法	窒素：アルカリ性オペルオキソ二硫酸カリウム分解―紫外線吸光光度法 りん：ペルオキソ二硫酸カリウム分解―モリブデン青吸光光度法
測定時間	約 70 分/1 検体	約 3 時間/1 検体
必要試料最小量	5mL	10mL
分析費用	分析装置一式：420,000 円 試薬代：280 円／１項目	窒素又はりん 3,500 円／1 項目 窒素及びりん 7,000 円／2 項目
メリット デメリット	＜メリット＞ 分析結果が数時間以内で確認できる。	＜メリット＞ ・通常納期２日以内（営業日）で結果報告。

	＜デメリット＞ ・分析、メンテナンスを自社で行う担当者が必要（人件費） ・機器導入時の性能基準を満たすため指定計測法での分析必須（外注費） ・機器の維持管理基準を満たすため指定計測法でのチェックが必須(外注費)	・サンプルの性状によっては方法を変えて分析することも可能。 ＜デメリット＞ ・試料搬入から結果報告まで１ 日以上を要してしまう。

出典：内藤環境管理㈱のホームページより

3.4　ＶＯＣの簡易測定

浮遊粒子状物質（ＳＰＭ）や光化学オキシダントに係る大気汚染の状況はいまだ深刻であり、現在でもＳＰＭによる人の呼吸器への悪影響が懸念され、光化学オキシダントによる目やのどへの刺激、呼吸器への悪影響に係る健康被害が数多く届出されており、緊急に対処することが必要となっている。ＳＰＭ及び光化学オキシダントの原因には様々なものがあるが、揮発性有機化合物（ＶＯＣ：Volatile Organic Compounds）もそのひとつである。

ＶＯＣとは、揮発性を有し大気中で気体状となる有機化合物の総称であり、大気中における光化学反応の結果、オキシダント（オゾン等）を生成するほか、ＶＯＣが低揮発性の有機化合物を生成し、それが凝縮等してＳＰＭを生成する。ＶＯＣに該当する物質であって、日本の工場等において実際に使用されているものとしては、トルエン、キシレン、酢酸エチル、メタノール、ジクロロメタンなど約 200 種類の物質がある。

こうした背景により、環境省においては工場等からのＶＯＣの総排出量を平成 12 年度から 22 年度までに３割程度削減し、ＳＰＭの環境基準をおおむね達成することを目標としている。その一環として、工場からのＶＯＣの排出を包括的に抑制していくことを目的とした「大気汚染防止法の一部を改正する法律（平成 16 年法律第 56 号。以下「改正大気汚染防止法」)」が昨年の通常国会において成立し、同年 5 月 26 日に公布された。

改正大気汚染防止法においては、ＶＯＣの排出を抑制するために法規制と自主的取り組みの双方の政策手法を適切に組み合わせること（ベスト・ミックス）を基本とし、法規制

についてはＶＯＣ排出事業者に対して、揮発性有機化合物排出施設の届出義務、排出基準の遵守義務及び揮発性有機化合物濃度の測定義務を課すこととしている。この規制は平成18年4月1日から施行される。

これを受けて平成16年7月1日、改正大気汚染防止法に規定するＶＯＣの排出抑制制度の実施にあたって必要な事項について、環境大臣より中央環境審議会に対して諮問がなされ、関係産業界の参画も得て、専門委員会及び検討会における審議を行い、さらにパブリックコメント手続きを経て、平成17年4月に答申（｢揮発性有機化合物（ＶＯＣ）の排出抑制制度の実施に当たって必要な事項について｣）がなされた。

3.4.1　ＶＯＣの測定方法について

公定法としてのＶＯＣ測定法は中央環境審議会で審議されてきた。排出ガス中の揮発性有機化合物の測定方法として、中央環境審議会大気部会、揮発性有機化合物測定方法専門委員会から出された「揮発性有機化合物（ＶＯＣ）の測定方法について」の中の「排出ガス中の揮発性有機化合物の測定法方法」について下記に掲げる。

(1)測定方法の種類

①揮発性有機化合物排出施設から排出される排出ガス中の揮発性有機化合物の測定方法としては、以下の２種類のものがある。

(a) 直接測定：分析計の測定レンジを超えない濃度の試料の場合に用いる。排出ガスを採取した捕集バックから、直接分析計に導入する。

(b) 希釈測定：分析計の測定レンジを超える濃度の試料の場合に用いる。排出ガスを採取した捕集バッグから、排出ガスの一部をシリンジを用いて採取し、一定量の高純度空気の入った捕集バッグに注入し、分析計の測定レンジ内の濃度になるよう希釈して、分析計に導入する。

②排出ガス中の揮発性有機化合物の測定には､以下の２種類のいずれかの分析計を用いる。

(a) 触媒酸化－非分散形赤外線分析計（以下「ＮＤＩＲ」という。）

排出ガス中の揮発性有機化合物を加熱した触媒で二酸化炭素に酸化し、その濃度を赤外線の吸収強度から測定する分析計である。ただし、燃焼過程を経たガスを含む排出ガス中の揮発性有機化合物の測定には不適当である。

(b) 水素炎イオン化形分析計（以下「ＦＩＤ」という。）

水素炎に試料を加えたときに生じるイオン電流を測定して、揮発性有機化合物の濃度を測定する分析計（加熱形水素炎イオン化形分析計を含む）である。

⑵装 置

①試料採取装置

図 3-4 に掲げる構成のものであって、次の条件を具備しているものとする。

(a) 試料採取管は、排出ガスの温度及び流速に対して十分な耐熱性及び機械的強度を持ち、試料中の揮発性有機化合物の吸着及び変質が生じないものとする。

(b) フィルターは、ダストの除去率がよく、圧力損失の少ないものであって、揮発性有機化合物の吸着及び変質が生じないものとする。

(c) 導管は、内径 4～25ｍｍ程度であって、揮発性有機化合物の吸着及び変質が生じないものとする。導管の長さは、なるべく短くする。

(d) ドレンポットは、捕集バッグ内に試料中の水分が凝縮しないよう冷却除湿を行うもので、必要に応じて用いることとする。

(e) 捕集バッグは、ふっ素樹脂フィルム製又はポリエステル樹脂フィルム製で、揮発性有機化合物の吸着､透過及び変質が生じないもの又は同等以上の性能を有するものとする。容量は 20 リットル以上のものとする。捕集バッグは、再使用しないこととする。

(f) 吸引用気密容器は､容器内の捕集バッグが外部から見え､気密が保たれる構造のものとする。

(g) 流量調整バルブは、0.5～5 リットル/分の流量の制御ができるもので、揮発性有機化合物の吸着及び変質が生じないものとする。

(h) 吸引ポンプは、防爆上の必要がある場合は、手動ポンプ又は防爆型電動ポンプを用いることとする。

(i) 流量計は、流量 0.5～5 リットル/分の計測が可能なものとする。

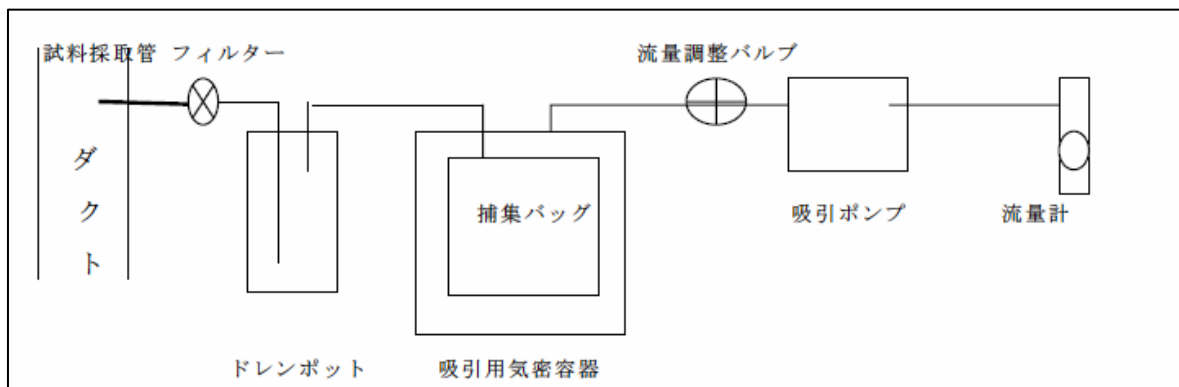



図 3-4　試料採取装置の構成

出典：環境省

(b) 分析計の作動性能

分析計の作動性能は、試料導入部から校正ガスを導入した場合に、1,000vol ppmC 又はその付近の濃度において、表 3-10 又は表 3-11 を満足しなければならない。

表 3-10　ＮＤＩＲ分析計の作動性能の基準値

項 目	作動性能の基準値
ゼロドリフト	最大目盛値の±２%以内／２４時間（注１）
スパンドリフト	最大目盛値の±２%以内／２４時間（注２）
繰返し性	最大目盛値の±２%以内（注２）
指示誤差	最大目盛値の±２%以内（注２）
９０%応答時間	１２０秒以下（注２）
感度	トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、2-プロパノール、ジクロロメタン及びクロロベンゼンに対して９０%以上（注３）
無機体炭素の影響	最大目盛値の±６%以内（注４）

注）１．ゼロガスとして、高純度空気（又は高純度窒素）（不純物として含まれる揮発性有機化合物、一酸化炭素及び二酸化炭素の許容濃度は 1 vol ppmC とする。）を用いた場合の値。

２．JIS K 0007（標準物質－標準ガス－プロパン）に規定するプロパン標準ガスを高純度空気（又は高純度窒素）で薄めたものを用いた場合の値。

３．それぞれの標準物質について、分析計で分析した値（vol ppmC）を標準物質の濃度（vol ppmC）で除して、100 を乗じた値。

４．プロパン標準ガスを 1,000vol ppmC 程度に、二酸化炭素を 1,500vol ppmC 程度にそれぞれ調製した試料で試験をした場合の値。

表 3-11　ＦＩＤ分析計の作動性能の基準値

項 目	作動性能の基準値
ゼロドリフト	最大目盛値の±１％以内／８時間
スパンドリフト	最大目盛値の±１％以内／８時間
繰返し性	最大目盛値の±１％以内
指示誤差	最大目盛値の±１％以内
９０％応答時間	６０秒以下
感度	トルエンに対して 90～105％、酢酸エチルに対して 70％以上、トリクロロエチレンに対して 95～110％
酸素干渉	できるだけ少ないこと

(3)試 薬

①校正ガス

ＮＤＩＲ及びＦＩＤの校正ガスは、以下のとおりとする。

(a) ゼロガスは、高純度空気（又は高純度窒素）とする。不純物として含まれる揮発性有機化合物、一酸化炭素及び二酸化炭素の許容濃度は１vol ppmC とする。なお、ＦＩＤのゼロガスは、上記の他、通常空気を石英ガラス管等で加熱燃焼して炭化水素を除去したものでもよい。

(b) スパンガスは、校正する測定レンジのフルスケールの８０～１００％に相当する濃度とし、JIS K 0007(標準物質－標準ガス－プロパン)に規定するプロパン標準ガスを高純度空気（又は高純度窒素）で薄めたものを用いる。

②燃料ガス

ＦＩＤの燃料ガスは、ヘリウムで薄められた 40±2vol％の水素又は純水素のうち分析計に指定されたガスを用いる。いずれも不純物として含まれる揮発性有機化合物の許容濃度は１vol ppmC とする。

③助燃ガス

ＦＩＤの助燃ガスは、高純度空気又は通常空気を石英ガラス管等で加熱燃焼して炭化水素を除去したものを用いる。不純物として含まれる揮発性有機化合物の許容濃度は 0.5vol ppmC とする。

(4)測定の手順

①試料の採取

(a)試料の採取位置

ダクトの試料採取位置は、JIS K 0095（排出ガス試料採取方法）に定める方法による。貯蔵施設の試料採取位置は、通気口とする。

(b)捕集バッグの前処理

試料採取前に、捕集バッグに少量の排出ガスを採取し、押し出す。

(c)試料採取回数及び時間

試料採取回数は１回とし、試料採取時間は２０分とする。ただし、一工程の時間が２０分に満たない場合は、一工程の時間で足りる。

(d)捕集バッグの運搬

捕集バッグは、遮光して運搬する。

(e)保存

試料の保存は、室温・暗所で行う。

(f)採取から分析に供するまでの時間

捕集バッグによる試料採取後、分析までの時間は、８時間以内が望ましいが、それが困難な場合でも２４時間以内とする。

②測定

ＮＤＩＲ及びＦＩＤによる揮発性有機化合物の測定は、以下により行う。

(a)ゼロ及びスパン調整

(3)①に示すゼロガス及びスパンガスを用いて、JIS D 1030（自動車－排気ガス中の一酸化炭素、二酸化炭素、全炭化水素及び窒素酸化物の測定方法）の 7.3 に規定する方法に準じて行う。

注）スパンガスにはプロパン標準ガスを用いるので、プロパンの vol ppm の値に、３を

乗じた値が vol ppmC となる。

(b)試料の測定

試料ガスを採取した捕集バッグを、分析計の試料導入部に直接接続し、試料ガスを分析計に吸引させ、測定し、得られた値を試料の濃度（volppmC）とする。

直接測定の場合の測定値が分析計の測定範囲を超えた場合には、希釈測定を行い、測定値に希釈倍率を乗じて、排出ガス中の揮発性有機化合物の濃度を求める。

3.4.2　簡易測定法について

「揮発性有機化合物（ＶＯＣ）の測定方法等について」における今後の課題として、下記のように述べられている。「測定技術は適正な環境規制の基盤であり、また環境産業の発展が我が国の重要な政策課題であることにかんがみ、新しい測定技術の開発が阻害されないよう、新規の測定技術の開発状況に絶えず留意し、これの有効性を検証する必要がある。有効性が認められた場合には、今回提案した公定法に追加し、または修正することが必要である。さらに、事業者における自主的取り組みを促すため、使用するＶＯＣの種類が明らかである場合の日常的な測定等に用いる簡易な測定方法について、情報提供を行うことが適当である。」

ＶＯＣの測定は規制に適合しているかどうかを判断するために実施するだけでなく、事業所において日常実施している自主管理や、ＶＯＣの処理装置を製作しているメーカーが除去効率を把握する場合など多くの目的で実施される。

(1)センサーを用いる方法

各種のセンサーを用いる方法である。ＶＯＣを対象としたセンサーも市販されている。センサーの原理は、①半導体を用いているもの、②脂質膜を用いているもの、等が使われている。どちらのセンサーもＶＯＣ以外のガス成分にも感度があり、必ずしも正確な意味でのＶＯＣ測定器とはいえないが、成分構成に大きな変化がなければ、相対強度を把握するためには使うことができる。この場合、一度、NDIR 法ないし FID 法による校正を行っておく必要がある。

(2)検知管を用いる方法

検知管はＶＯＣ全体を計測するものではなく、ＶＯＣ中の特定の成分について測定する

ものである。現在、検知管を市販しているメーカーからはトルエン、キシレンなど多くの種類の検知管が市販されている。この方法を用いて簡易的に計測する場合においても、検知管で測る成分が全体のＶＯＣの中で主要な成分である必要がある。

検知管による方法を用いる場合は、センサー法と同様、排ガス中の成分構成に大きな変化がないことが求められる。また一度、NDIR 法ないしは FID 法による校正を行っておく必要がある。

(3)光イオン化検出器（PID）を用いる方法

この方法は経済性の意味から必ずしも簡易測定法といえるか疑問であるが、排ガス成分によっては使用することも可能である。PID 法はＶＯＣの成分によっては感度に差があることから、規制のための測定方法としては不適当であるが、芳香族炭化水素など一部のＶＯＣには感度があり、相対感度の測定には使用可能である。この場合も一度、NDIR 法ないしは FID 法による校正を行っておく必要がある。

3.5　シックハウスの簡易測定

近年、ホルムアルデヒドやトルエンなどの揮発性有機化合物による室内空気汚染により、建物の利用者が頭痛やめまい、吐き気など様々な体調不良を起こす「シックハウス症候群」が社会的に大きな問題となっている。

厚生労働省では、平成 12 年 6 月以降、13 の化学物質について、人がその化学物質の示された濃度以下の曝露を一生受けたとしても健康へ有害な影響を与えないであろうとの判断により設定された室内濃度指針値（表 3-12）を定めている。

この流れを受けて、国土交通省では、平成 15 年 7 月施行の改正建築基準法により、ホルムアルデヒドを放散する建材の使用制限やクロルピリホスの使用禁止について規定しているほか、文部科学省では、平成 14 年 2 月に学校環境衛生の基準を改正し、ホルムアルデヒド、トルエン等について定期検査や新築・改築時の臨時検査を実施するよう定めている。

表 3-12　室内濃度指針値

揮発性有機化合物	室内濃度指針値	主な室内用途
ホルムアルデヒド	100μg/㎥(0.08ppm)	接着剤、防腐剤
トルエン	260μg/㎥(0.07ppm)	接着剤、塗料の溶剤、希釈剤
キシレン	870μg/㎥(0.20ppm)	接着剤、塗料の溶剤、希釈剤
パラジクロロベンゼン	240μg/㎥(0.08ppm)	防虫剤、芳香剤
エチルベンゼン	3800μg/㎥(0.08ppm)	接着剤、塗料の用材、希釈剤
スチレン	220μg/㎥(0.08ppm)	樹脂等高分子化合物の原料
クロルピリホス	1μg/㎥㎥(0.07ppb) 小児：0.1μg/㎥(0.007ppb)	防蟻剤
フタル酸ジ-n-ブチル	220μg/㎥(0.02ppm)	塗料、顔料、接着剤
テトラデカン	330μg/㎥(0.04ppm)	塗料等の溶剤
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	120μg/㎥(7.6ppb)	可塑剤
ダイアジノン	0.29μg/㎥(0.02ppm)	殺虫剤
アセトアルデヒド	48μg/㎥(0.03ppm)	接着剤、防腐剤
フェノブカルブ	33μg/㎥(3.8ppb)	防蟻剤

厚生労働省では指針値を定めた化学物質について、測定法を定めている（表 3-13)。

表 3-13　物質ごとの測定法

揮発性有機化合物	
ホルムアルデヒド	DNPH 誘導化固相吸着／溶媒抽出―高速液体クロマトグラフ法
アセトアルデヒド	
トルエン	1．容器採集法―ガスクロマトグラフ／質量分析法 2．固相吸着／溶媒抽出法―ガスクロマトグラフ／質量分析法 3．固相吸着／加熱脱着法―ガスクロマトグラフ／質量分析法
キシレン	
パラジクロロベンゼン	
エチルベンゼン	
スチレン	
テトラデカン	
クロルピリホス	固相吸着／溶媒抽出法―ガスクロマトグラフ／質量分析法
ダイアジノン	

フェノブカルブ	
フタル酸ジ-n-ブチル	1．固相吸着／溶媒抽出法―ガスクロマトグラフ／質量分析法
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	2．固相吸着／加熱脱着法―ガスクロマトグラフ／質量分析法

その他の簡易な測定法として、検知管による測定がある。

3.6　臭気の簡易測定

3.6.1　臭気評価方法の分類と簡易評価法の位置付け・特徴

(1)手段による臭気測定法の分類

においの計測方法は、計測器を用いて臭気成分のガス濃度を求める機器測定法と、人の嗅覚を用いて臭気の濃さ･強さを求める嗅覚測定法に、大きく２つに分類できる（表 3-14)。

表 3-14　臭気評価方法の分類

機器分析法
　　公定法　　：ガスクロマトグラフ法（ＧＣ法）
　　　　　　　：ガスクロマト質量分析法（ＧＣ－ＭＳ法）
　　　　　　　：吸光光度法
　　簡易測定法：検知管法
　　　　　　　：においセンサー法
　　　　　　　：におい識別装置法
　　　　　　　：特定成分モニター法
嗅覚測定法
　　公定法　　：三点比較式臭袋法（空気希釈法）
　　簡易測定法：二点比較式臭袋法（空気希釈法）
　　　　　　　：６－４選択法（空気希釈法）
　　その他　　：オルファクトメータ法（空気希釈法）
　　　　　　　：六段階臭気強度表示法（直接表示法）
　　　　　　　：九段階快・不快度表示法（直接表示法）

機器測定法では、公定法としてガスクロマトグラフ等を用いて規制物質個別の濃度を測定する方法がある。また、簡易測定法として検知管、においセンサー、におい識別装置あるいは特定成分モニターを用いた測定などがある。

嗅覚測定法では、公定法としては三点比較式臭袋法による臭気指数を求める。これを簡易化した方法として、二点比較式臭袋法や６－４選択法などがある。また、その他にも欧米で用いられるようなオルファクトメータ法や、臭気を直接嗅いでその強さなどを判断する直接表示法（六段階臭気強度表示法、九段階快・不快度表示法など）がある。

(2)目的による臭気測定法の分類

臭気の評価方法を利用目的の面から分類すると表 3-15 のようになる。規制を実施するにあたって、法的根拠を得るために実施するあるいはそれに準ずる測定、臭気排出事業者が日常的に自主管理するために行う測定、臭気対策のための原因物質の解明や時間変動の把握など発生源特性を把握するための測定などがあげられる。それぞれについて、必要とされる精度・コストなどの条件も異なるため、目的に応じた最適な評価方法を選定して利用するのが合理的である。

表 3-15　利用目的からみた臭気の評価方法の分類

測定目的	概要・特徴など	測定手法の例
法による規制等	法に定められている方法。改善命令・罰則の適用に用いられるため十分な精度の確保が必要。コストがかかる。	ガスクロマトグラフ法、三点比較式臭袋法など
自主管理	特に法的な測定義務が生じない場合は、精度の要求が低い反面、安価なコストが必要。	検知管法、においセンサー法、におい識別装置法、特定成分モニター、嗅覚による直接表示法、簡易化した嗅覚測定法など
発生源特性把握	含まれる臭気成分の検索や臭気への寄与度の推定や発生量の時間的変動の把握など	（臭気成分の検索）ガスクロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ質量分析法など（連続モニタリング）においセンサー法、におい識別装置法、特定成分モニターなど

悪臭防止法に基づく公定法は、信頼性が高いものの測定操作が煩雑であり、現場で即座に結果がでない、また、測定費用が高いなどの問題がある。簡易測定法は、公定法ほどの精度が得られなくても、現場で簡単・迅速に濃度や臭気の強さの目安を測定するために適用するもので、その利用については以下のような場合が考えられる。

①防脱臭技術の性能評価

例えば、製造事業者の製品開発における性能試験や、自治体の規制指導における防脱臭対策を評価する場合、維持管理状況の把握や吸着剤の交換時期を確認する場合に簡易測定法を適用する。

②臭気排出事業者の自主管理

臭気排出事業者が、事業者自身の環境管理活動において自主測定を行う際に適用する。敷地境界など環境臭気のレベルチェックや臭気発生状況の変動特性の把握する場合に適用する。

③悪臭実態調査

規制指導における悪臭実態の把握や臭気発生源の探索、地域分布や時間変動など多数のデータが必要な場合に適用する。

このように、簡易測定法はあくまで公定法を補完する方法と位置付けられている。

ここで、臭気の測定評価の観点として、①臭気を構成する個別の物質の濃度②複合臭としての臭気指数、強さ③臭気の質、の３項目に分け、公定法と簡易測定法とのそれぞれの対応の形を整理すると、表 3-16 のようになる。①の物質濃度の観点ではガスクロマトグラフ法等による機器分析に、検知管法、特定成分モニター法が対応する。②の複合臭としての強さ、臭気指数を評価するという観点では、三点比較式臭袋による臭気指数に、二点比較式臭袋法や６－４選択法などの簡易嗅覚測定法が対応する。また、においセンサー法、におい識別装置法も②に対応する。においセンサー法、におい識別装置法は、相対的な強さを表す数値結果を利用して、複合臭として評価する使い方に特徴がある。

表 3-16　臭気測定法の整理：（測定評価の観点項目での整理）

測定評価の観点	公定法	簡易測定法
個別の物質の濃度	機器分析法 （ガスクロマトグラフ法など）	検知管法 特定成分モニター法
複合臭の臭気指数、強さ	三点比較式臭袋法	二点比較式臭袋法 ６－４選択法 においセンサー法 におい識別装置法
臭気の質		におい識別装置法

3.6.2　簡易測定技術について

(1)においセンサーの概要

においセンサーは、センサーによりにおいの強さを電気信号に変換し数値化する機器である。これまでに液晶、有機化学物質、生体物質、脂質膜、半導体など様々なものを利用したセンサーが報告されている。脂質膜式センサーでは、水晶振動子の表面に脂質膜を形成し、この脂質膜ににおい物質が付着したときに周波数が変化し、この周波数の変化を電気的に取り出す仕組みである。半導体センサーでは、におい物質が半導体に吸着・反応すると、抵抗値が鋭敏に変わり、この変化を電気的に取り出す。現在、悪臭測定では半導体センサーが主流となっている。これは脂質膜式センサーと比較して感度が高いことと湿度に対する影響が小さいためと考えられる。

空気中で加熱された金属酸化物の表面には負電荷をもつ吸着酸素が存在し、におい物質（還元性ガス）が共存すると、ガス濃度に応じて酸素が消費され、酸素に捕獲されていた電子が半導体に放出されるため、半導体の抵抗値が減少する。においセンサーの原理はこの半導体の抵抗値の変化量を検出しているものである。

(2)におい識別装置の概要

臭気簡易評価としては、ポータブルのものは、現場に持ち込んでにおいの強さを推定するとともに、においの質に関するなんらかの情報を得るものとして活用でき、デスクトップタイプのものについては、サンプルバッグに捕集したサンプルを測定し、その解析結果からにおいの強さと質を推定したり、敷地境界線などに設置して、においの強さやにおいの質を連続してモニターしたりするものとして活用できる。においの識別力がない強度測

定のみのにおいセンサーの場合には、においの質に応じて検量線を引きなおす必要があったが、一部のにおい識別装置においては、装置自身でにおいの質に応じた検量線を自分で選定し、においの強さを臭気指数で予測するものが出てきている。この場合には、どんなにおい質であるかをいくつかのにおいカテゴリーを用いたレーダーチャートとして表現でき、これを応用すればにおい発生源の推定にも活用できる。

においセンサー素子としては、金属酸化物半導体においセンサー素子、水晶振動子においセンサー素子、導電性高分子においセンサー素子などが使用され、におい識別装置では、それらのセンサーを複数個用いている。

それらのセンサー素子は、特定のにおい分子のみに反応するのではなく、幅広いにおい分子種に反応するが、センサー素子ごとに、感度特性が変えてある。よって、同時に複数のセンサー素子に同じにおい分子種が反応しても、各センサー素子から得られる出力は異なってくる。それらのセンサー素子からの複合した情報から、においの強さと質を判断している。例えば、各センサーからの信号比率が変わらず、その出力強度が増加した場合は、においの質は変化せず、においの強さのみが変化したと判断し、各センサーからの信号比率が変化すると、においの質が変化したと判定する。

(3)検知管式ガス測定器

検知管式ガス測定器は、一定量の試料ガスを検知管に通気するためのガス採取器と検知管から構成されている。検知管は、内径 2～6mm の細いガラス管の中に一定量の検知剤を充填し、その両端を熔封したものである。 検知剤は、精製されたシリカゲル、活性アルミナ、ガラス粒などの細粒に試薬を吸着させて乾燥したもので、試料ガス中に含まれる測定対象ガスとの化学反応によって顕著な変色を示すようなものである。

測定対象ガスを含む試料ガスを検知管に通して吸引すると、試料ガス中の対象ガスとの化学反応によって検知剤が変色する。検知管内における反応速度が十分に大きいと、検知剤のゼロ点より変色層が現れ、試料ガスの吸入とともに変色層の長さは長くなる。一定体積の試料ガスを、一定時間をかけて吸引することによって生ずる変色層の長さは、試料空気中の対象ガスの濃度と相関関係にある。変色層の長さとガス濃度の関係から、あらかじめ印刷された目盛より、ガス濃度が簡単に測定できる。

検知管は、測定対象ガスによって種類が異なり、同じ対象ガスにも測定範囲や用途の違いに応じて数種類の検知管が準備されている。

以上(1)～(3)の簡易測定法の特徴について、公定法との比較を表 3-17 に示す。

表 3-17　公定法と簡易測定法の比較

比較項目	公定法		簡易測定法				
	嗅覚測定法	機器測定法	機器測定法				嗅覚測定法
	三点比較式におい袋法	ガスクロマトグラフ法	においセンサー	におい識別装置	検知管	特定成分モニター	二点比較式臭袋法*1,6-4選択法*1
測定精度	◎	◎	○	○	○	○	○
敷地境界規制基準レベルまでの測定が可能	◎	◎	○*2	○*2	○*2	○*2	○
測定操作（臭気採取、分析）が簡単	△	△	◎	○	◎	◎	○
初期費用(機器購入費)が安価である	○	△	○	△	◎	○	○
測定費用（ランニング）が安価である	×	○	◎	◎	◎	◎	○
現場において短時間に結果が得られる	×	×	◎	○	◎	◎	○
連続測定が可能である	×	×	◎	○	×	◎	×

記号　◎：優れている、○：良い、△：やや劣る、×：劣るないしは不適（比較は相対比較）

*1：パネル人数２名の場合

*2：ただし、測定対象の臭気物質による

出典：(社)におい・かおり環境協会

3.7　土壌汚染の簡易測定法

3.7.1　生物抗原対反応を利用したカドミウムの簡易測定法

近年、微量な重金属種による広域な土壌汚染が指摘され、新たな環境問題となっている。汚染の防止と浄化には、環境中の重金属種の存在量を調べる必要があり、原子吸光法やICP発光分光分析法などの公定法に加え、現場にて簡便・迅速かつ高感度に重金属類を検出できる分析法の開発が望まれている。

これに関して電力中央研究所では、関西電力（株）と共同し、カドミウムの測定法として生物の抗原抗体反応を利用した簡易測定法を開発中である。生物の抗原抗体反応を応用した測定法は物理化学的な測定法にはない簡便性と迅速性を有しているので、新たな重金属測定手段として有望である。

まだ製品化されていない技術ではあるが、重金属類の簡易測定は土壌汚染だけでなく、RoHS 指令対応等、測定ニーズが高いため、早期の実用化及びカドミウム以外の重金属についても同様の測定法の開発が望まれる。以下にその技術の概要を述べる。

モノクローナル抗体（単クローン抗体）とは、均一の分子からなる抗体のことであり、化学的及び生物学的に単一の性質を持つひとつの蛋白あるいはペプチド成分(抗原決定基)に対する抗体のことである。 同一の化学構造をもつモノクローナル抗体を得ることは、目的とする成分の正確な分析や生体成分の検出・定量・濃縮あるいは精製のために非常に有益である。

動物はウイルスなどの抗原を無毒化するために抗体を生産する免疫システムを持っているが、金属イオンのような非常に小さな物質は免疫システムを作動させることができないため、カドミウムの EDTA（エチレンジアミン四酢酸。金属に配位して錯体を形成する性質を持つキレート剤の 1 種）錯体とタンパク質の複合体を作製する。

この複合体を抗原としてマウスを免疫したところ、血液中にカドミウム錯体に結合する抗体の存在が認められ、マウスの脾臓から免疫細胞を抽出後、人為的に腫瘍細胞と融合することによって、カドミウムと結合する抗体を生産する細胞を作製した。これは国内では初めての例であるという。

一般にモノクローナル抗体は、測定の目的以外の物質とも反応（交差反応）してしまうため、測定の対象とする重金属に強く反応する性質を持つ抗体を抽出することが必要である。カドミウム－EDTA をマウスに免疫したとき、重金属との結合性を有する抗体を生産する細胞を得ることができ、これらの抗体と各種金属との結合性を分析した結果、カドミウムに対して特に強い結合性を持つ抗体を生産する細胞が含まれていた（図 3-5)。

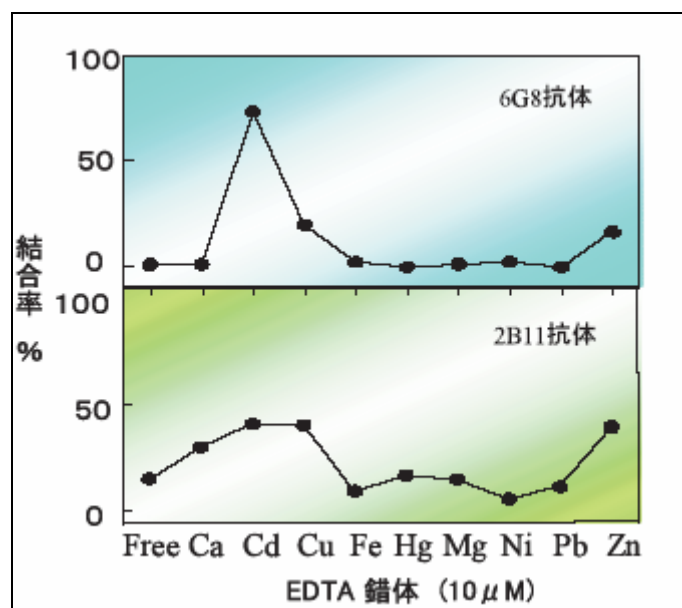



図 3-5　抗体の重金属に対する結合分析

出典：電力中央研究所

抽出された抗体の重金属への結合能力を詳細に分析した結果、本抗体のカドミウム－EDTA に対する平衡解離定数は 5.9x10 -7M であった（表 3-18）。

表 3-18　抗カドミウム-EDTA モノクローナル抗体の特性

重金属	平衡解離定数 10^{-6}M	交差反応性 %
Cd-EDTA	0.59	100
Cu-EDTA	81	0.73
Zn-EDTA	95	0.62
Hg-EDTA	200	0.29
Ni-EDTA	650	<0.1
Fe-EDTA	1700	<0.1
Ca-EDTA	4800	<0.1
Mg-EDTA	5900	<0.1
Free EDTA	35000	<0.1
Pb-EDTA	100000	<0.1

出典：電力中央研究所

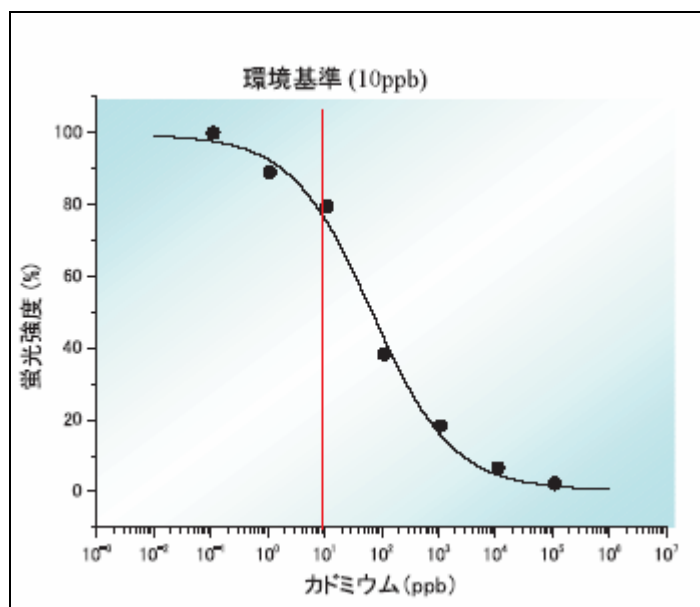



図 3-6　モノクローナル抗体によるカドミウムの測定

出典：電力中央研究所

カドミウム以外の金属との交差反応性は最大でも銅－EDTA に対する 0.73%であり、こ

の抗体はカドミウムを測定するための抗体として優れている。

得られた抗体に関して、測定の結果も示されている。蛍光で標識した抗体を用いて、蛍光光度計によるカドミウム濃度の測定を行った際、カドミウムの定量範囲は、0.04μM（4.5ppb）から 25μM（2.8ppm）であり、環境基準の 10ppb を定量できるということである（図 3-6)。

3.7.2　砒素の簡易測定法

戸田建設㈱、ＪＦＥテクノリサーチ及び㈱ガステックは共同で砒素汚染土壌の簡易分析技術を開発した。以下にその概要を示す。

汚染可能性のある土壌を処理する場合、公定法では、汚染土壌であるか否かの判定に数日間を要してしまうことから、建設現場でリアルタイムに判定できる簡易分析法の開発が求められていた。それに対し本簡易分析方法で測定する場合には、迅速溶出、迅速測定方法を用いることにより、１試料あたり 30 分から 40 分で分析を行うことができるという。

迅速溶出は、公定法においては６時間振とう（4ｃｍ以上 5ｃｍ以下の幅で毎分 200 回揺らすこと）により土壌から砒素を溶出させる代わりに、10 分間の強制撹拌により砒素を迅速に溶出させ、凝集剤を用いて短時間でろ過することにより検液を作成する。

迅速測定は、迅速溶出により作成した検液を工場等の排水分析に用いられている検知管を用いて測定する（図 3-7)。

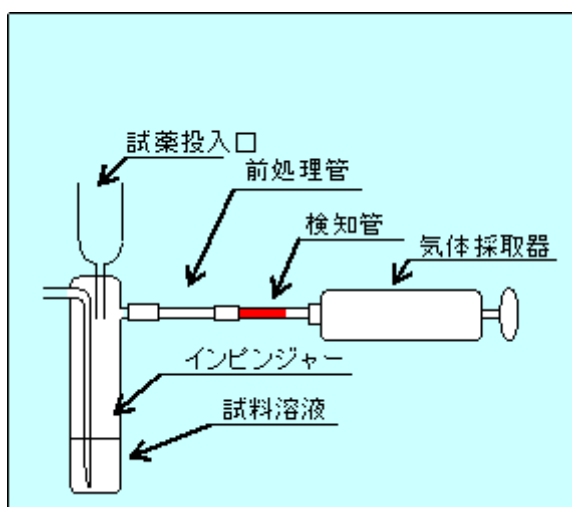



図 3-7　検知管を用いた砒素の迅速測定

出典：戸田建設㈱のホームページより

検知管方式は公定法と比べて測定時間が短く、標準溶液の調製・電源の確保等が不要である。また、他の簡易測定方法と比べてより低濃度の測定ができ、試料溶液の着色や共存物質の影響も比較的少ないとされている。

これまでの実験の結果、検知管による測定値と公定法による測定値は図 3-8 に示す通り高い相関を示しており、第二溶出量基準（0.3mg/l)の現場での判定やスクリーニングに十分適用可能であるとしている。

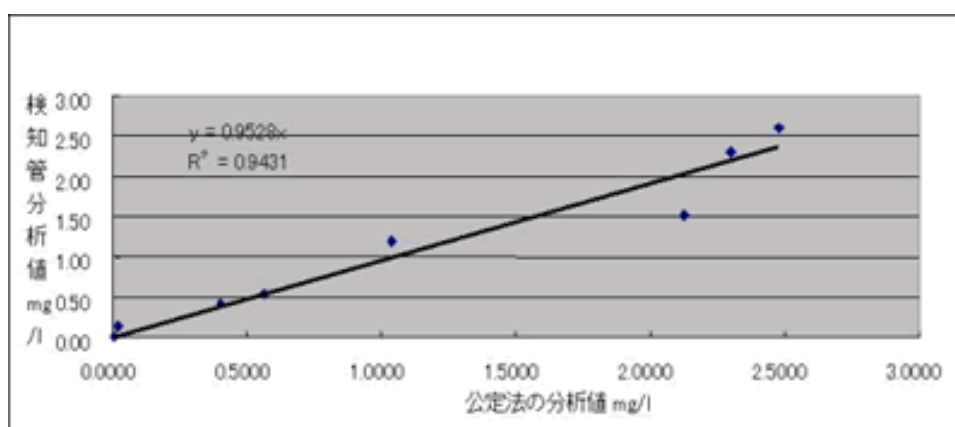



図 3-8　検知管及び公定法による測定結果

出典：戸田建設㈱のホームページより

開発元では、今後(独)土木研究所との共同研究「簡易分析技術を用いた重金属類を含む土砂を判定する手法の開発」において、精度の向上の検討を行い、第一溶出量基準（0.01mg/l）の判定可能な簡易分析技術の開発を目指すものとしている。さらに、対象物質を鉛、フッ素、ホウ素にひろげ、３年後を目途に、簡易分析装置のシステム化を進めるとともに汚染土壌のオンサイト管理方法を提案していく。

3.7.3　東京都の簡易測定公募

東京都では 2005 年 8 月、土壌汚染調査の簡易で迅速な分析技術の公募を始めた。東京都では、環境確保条例施行後、約 2900 件の工場跡地などで土壌汚染調査が行われた。このうち約 18%に当たる 520 件で汚染が確認され、汚染除去などの処理が行われた。しかし、調査や処理の対策にかかる費用が高額なため、小規模事業者からは安価な対策技術の普及が求められていた。また、土壌汚染対策事業者などにとっては情報が不足したり、土

地評価が下がることで土地の有効利用が阻害されるという課題もあった。このため、今回の分析技術の公募を行うことで､汚染物質の分析費用の低減や､調査期間の短縮を目指す。

公募の対象となるのは、カドミウム、六価クロム、水銀、セレン、鉛、ヒ素、フッ素、ホウ素とその化合物と、シアン化合物について、そのすべて、あるいはいずれかを測定する技術である。応募技術の中から実証試験の対象となる技術を選定し、実証試験を実施。それを評価した上で、優良な技術について、環境確保条例に基づく土壌汚染の調査で使用可能な簡易分析法として位置づける予定になっている。

3.7.4　公定法と簡易測定法の比較事例

兵庫県の健康科学研究センターでは、土壌汚染サイトについて、公定法と簡易測定法に基づく測定を別々に行い、測定した結果を事例として示している。あくまでも事例の一つではあるが、両測定法の強みや特色が明確に示されている。

汚染サイトはクリーニング事業場の敷地であり、周辺にて地下水汚染が発生している場所である。調査は、土壌ガス採取孔の掘削と同時に簡易測定法である PID モニターによる濃度測定を行い、その後 GC—PID 測定（公定法）用の土壌ガス資料を採取するという手順で行っている。GC—PID 分析は、試験室に持ち帰った後に分析している。

あらかじめ決めておいた調査ポイントを基準にしながら、PID モニターの測定値を参考にしてリアルタイムで調査地点を判断しつつ調査を進め、最終的にはおよそ 2 メートル格子の 20 地点で土壌ガスを採取することとなった。調査の進行と同時に、現地でおよその濃度コンターの形を把握しながら調査を進めることができるため、このサイトには高濃度を示す場所が 2 ヶ所存在する可能性があることも現地で明らかにすることが出た。現地での調査時間は正味約 3 時間で終了している。

公定法である GC—PID 分析の結果に基づいた最終的な汚染状況は図 3-10 の通りである。本サイトでは、やはり高濃度汚染箇所は 2 ヶ所確認されたが、汚染物質の種類は異なっており、テトラクロロエチレンによる汚染と石油炭化水素による汚染とが別々の場所で起こっていることが判明している。

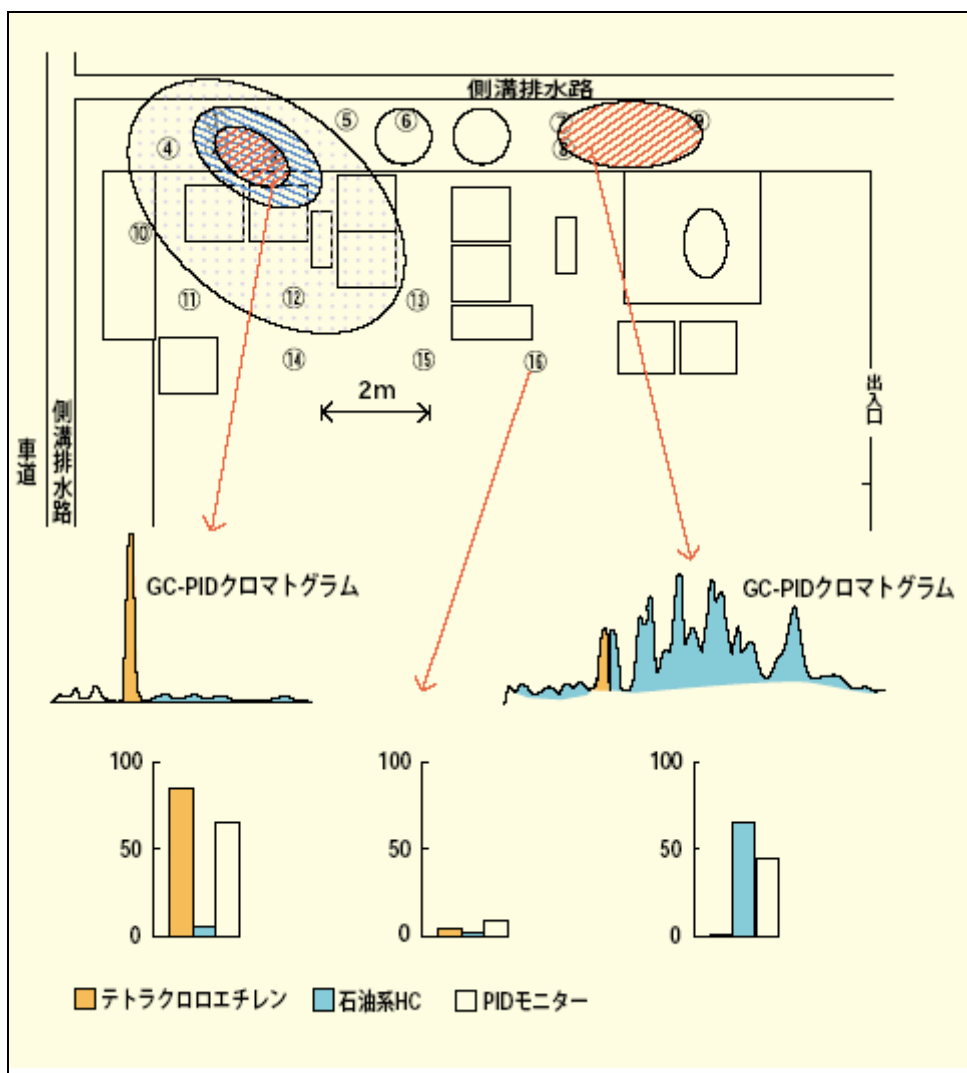



図 3-9　GC―PID（公定法）によるサイトの汚染状況図

出典：RENTEC NEWS VOL.66

第 4 章　簡易測定技術のニーズと今後の課題

4.1　簡易測定技術のニーズ

環境測定は、環境規制の動向と密接な関係にある。平成 11 年のダイオキシン類対策特別措置法の制定前後には、ダイオキシン類に対する測定ニーズが急激に高まった。最近では、近く施行予定の大気汚染防止に係る VOC 規制やＥＵの RoHS 指令に対応した測定機器の需要が高まっている。こうした測定需要の高まりに対応して、ダイオキシン類や RoHS 指令の簡易測定技術が開発されているのは前章までで述べたところである。

新たな環境規制に対応する簡易測定技術は、今後も高いニーズが見込まれるものと考えられる。具体的には、汚染実態や処理対策が現在検討中である低濃度 PCB や、人への健康影響が社会問題となっているアスベスト等の簡易測定ニーズが高まっていくものと思われる。

より簡易な測定技術も求められている。簡易測定法といっても、公定法と同じ前処理手続きが必要となるものもあり、そうした測定には専門技術が必要とされる。測定や操作がより容易な簡易測定技術が求められている。

簡易測定法がスクリーニングやオンサイトでの測定として、公定法の補助として用いられる場合には、今後の簡易測定技術には公定法との相関性がより強く求められていくものと思われる。

公定法が定められている物質等については、公定法との相関関係を高めることが特に重要である。公定法との関連性が問題である。測定結果が公定法による測定結果とどのような相関関係にあり、誤差がどの程度生じるのかというデータが豊富にあればあるほど、ユーザーにとって簡易測定機器を使う上での安心感は高まるといえる。その際には、異なる測定機器の間で正確な比較を可能にするため、同一条件下で関連性を示すための共通のフォーマットが望まれる。

企業の化学物質のリスク管理対策が進んでいる昨今、公定法に定められていない化学物質についても、コストの安価な簡易測定技術であれば、ユーザーの潜在的ニーズは高いものと思われる。一方で、バイオ関連のベンチャー企業などで、簡易測定技術を保有していても、未規制物質であるために市場のニーズが未知数であるために、商品化されていない技術もある。こうした潜在ニーズと実用化されていない技術のマッチングを進めていく必

要がある。

　また、ライフサイクルアセスメント（LCA : Life Cycle Assessment）という考え方が広まるにつれ、製品の原料から廃棄に至るまでの各段階で環境負荷が問われるようになってきている。EU の RoHS 指令や WEEE 指令のように、製品のライフサイクル全体に渡って化学物質の有無をチェックする傾向は、国内外の規制で今後も高まっていくことが確実である。

　原料や製品を輸送する車から排出される二酸化炭素や有害物質、廃棄物処分される際の有害物質の有無等、製品を製造するメーカーの工場を軸とした生産・流通の過程において環境測定が必要になる。

　これまで環境測定の機会のなかった中小の部品メーカーであっても、今後は製品メーカーから部品の環境測定データを求められる等、測定が必要になるため、コストの安価な簡易測定に対するニーズは今後も高まっていくであろう。

　総じて今後の測定技術に関するニーズは、精密な測定技術と簡易な測定技術に二極化が広がっていくものと思われる。簡易測定の用途として、スクリーニングやオンサイトの測定等、公定法の補助として利用される機会が今後ますます増えていくだろう。このような用途の場合には、測定精度よりも、オンサイトで持ち運びやすいような測定機器の小型化や、誰でも取り扱えるような測定操作の簡易化が求められる。

　簡易測定の精度や信頼性の向上を求める声もむろんあるが、むしろ簡易測定法の長所を生かした技術開発の要望が強いものと思われる。

4.2　今後の課題

　簡易測定法を今後より普及させていくためには、公定法に準じた信頼性確保が課題である。簡易測定機器の中には、公定法とほとんど遜色ない測定精度を可能にする機器もある。しかし、法令で定められた測定を行う場合には、最終的に公定法で実施しなければならず、精度の高い簡易測定を実施しても、公定法に基づく別途の精密な測定法に基づく測定を実施する必要がある。

　また、測定を必要とするメーカーにとっても、いわゆる「お墨付き」を重視する傾向が強い。国や自治体などが定めた測定による結果を得ることで、環境基準等を満たしているという、外部に対するある種の証明が得られるという意識が根強いように思われる。このため、コスト高や測定の負担があっても、公定法による測定を選択する企業も多い。ある

メーカーの担当者では、「ダイオキシン類の測定は、測定精度が正確であるかどうかが心配であり、コストよりも測定精度を優先している」という意見があり、公定法に期待する信頼性が高い。

このため、簡易測定法や簡易測定技術について、国や自治体が公定法あるいはそれに準ずるものとして認めていくことが、今後の普及のための課題である。

すでに述べたように、水質総量規制制度で簡易測定法が公定法として一部認められ、ダイオキシン類の簡易測定法についても公定法採用の検討がなされている。今後、より多くの物質について、簡易測定法が認められるようになれば、より簡易測定技術が向上していくだろう。

欧米諸国では、公定測定法として多様な測定技術が登録されており、選択できる測定方法が多い。我が国でも公定法としてより多くの簡易測定法が認められるか、簡易測定法や簡易測定技術の信頼性を証明するような国の施策が求められている。

簡易測定技術の国による普及事業としては、環境省の「環境技術実証モデル事業」が挙げられる。平成 15 年度より環境省では、環境技術実証モデル事業として、すでに適用可能な段階にありながら、環境保全効果に関する客観的な評価が行われていないために普及が進んでいない先進的環境技術について、その効果を第三者が客観的に実証する事業をモデル的に実施している。これは、環境技術実証の手法・体制の確立を図ること及び環境技術の普及を促進し、環境保全と環境産業の発展に寄与することを目的としたものである。

このモデル事業のひとつとして「化学物質簡易モニタリング技術」が対象となっており、環境中の化学物質の簡易測定技術について募集を行い、効果や性能の実証を選定機関に委託することになっている。

この実証試験の化学物質簡易モニタリング技術とは、操作・管理の容易性や定量の高感度化などの特徴をもったもので、スクリーニング的な活用や簡易な方法で異常値を監視できることなどへの有用性が期待できるものを指すものとされている。対象とする技術は、一般環境モニタリングでの利活用の可能性を念頭に、以下の条件に該当するものとして、抗原抗体反応を応用した酵素標識免疫測定法（ELISA 法）による簡易分析技術とする。ただし、環境省で別途検討が進められているダイオキシン類は除外されている。

表 4-1　「化学物質に関する簡易モニタリング技術」の募集内容

＜平成 16 年度＞

○ PRTR 法対象物質及び内分泌攪乱作用が疑われる化学物質等の測定を対象にしたものであること

○ 一般環境モニタリング（環境媒体は水質等で，発生源は除く）に利用できること

○ 一般環境中における社会的な重要性・緊急性などのニーズが高い微量化学物質の測定を対象とした技術であること

○ 機器分析に比べて，操作・管理等が簡便で，分析時間が短く，経費がかからないこと

○ 製品化されていること

○ ppb（μg/L）オーダー程度までの測定性能があること

＜平成 17 年度＞

○ 一般環境モニタリング（発生源は除く）に利用できること

○ 一般環境中における社会的な重要性・緊急性などのニーズが高い微量化学物質の測定を対象とした技術であること

○ 機器分析に比べて操作・管理等が簡便であること

○ 製品化されていること

○ ppb（μg/L）オーダー程度までの測定性能があること

○ 酵素標識免疫測定法（ELISA 法）による簡易分析技術を利用し測定機器として製品化されている技術についても対象とする

出典：環境省

対象技術の募集は平成 16 年度及び平成 17 年度に行われており、選定された実証機関で順次実証作業が行われる。簡易測定技術の普及には、測定に関する信頼性が重要であるため、国による実証モデル事業にはその普及効果が期待されている。

また、単に簡易測定技術の信頼性を高めるだけではなく、測定機関や測定の方法そのものの信頼性向上が必要になる。

公定法によるダイオキシン類の測定費用は、測定機関間の競争激化により、ここ数年でかなり安くなっており、簡易測定法の公定法採用によってさらに価格が下がる予測もある。しかし、単にコストだけが問題になるのではなく、企業の担当者の中には、「目先の測定コストが安い測定機関よりも、信頼関係を重視している。信用できる測定をしてくれる業者

であり、信頼を持って長く付き合っていける業者を選びたい」という意見があった。すなわち、測定技術の信頼性だけではなく、測定機関に対する信頼性も求められているといえよう。

そもそも正確な環境測定を実現するためには、測定機器の性能だけに依存するものではないことを認識する必要がある。前処理段階で夾雑物が混入してしまう場合もあるし、微量な化学物質の測定では器具に残ったかすかな残留物まで測定してしまう。

もっとも難しいのは、ある条件下で採取した試料が、その周辺の環境状況を正確に反映したものなのかどうかという問題である。工場の稼働状況によって、環境負荷物質の水や大気への排出量は変化していくし、気象条件によっても大きく左右される。また、採取した試料の保存状態や運搬状況によっても、測定結果に影響が生じる。

すなわち、どんなに精密な測定法に基づいて測定を実施しても、１回だけの測定で環境状況が正確に判明するとは限らないのである。よって、様々な条件下で測定の頻度を増やした方が、より正確な測定に近づくといえる。そのためには、精密ではあるが時間とコストがかかる精密な測定法を月１回実施するよりも、簡易測定法で週１回実施する方がより実態に合致した「環境測定」が可能になることもあるだろう。

簡易測定法の普及により、現在よりも測定がより手軽にかつ安価に実施することができるようになれば、頻繁な測定による豊富なデータを活用した対策へのフィードバックにより、環境保全効果が大幅に向上していくはずである。そのためにも、よりすぐれた簡易測定装置の開発と簡易測定の普及に向けた制度作りが待ち望まれる。

4.3　簡易測定法普及のための提言

我が国の環境測定における公定法は、測定結果の精度や厳密性といった信頼性を非常に重視する反面、測定結果の迅速性や測定コストに対する市場のニーズについてはあまり考慮されていなかった。また、公定法による測定方法の選択の幅が少ないことも問題である。

我が国の場合、もっとも信頼性の高い測定法をいったん公定法として認めてしまうと、その後に技術革新により新たな測定法が開発されても、公定法として認定されるのが難しい。しかも、公定法以外の測定法は、公的な信頼性を得られないため、信頼性の高い測定技術であっても、なかなか実用化されず、充分に普及していない。すなわち、我が国では公定法が硬直化した制度になっているため、ユーザーが選択可能な環境測定の方法が非常に限定され、新たな環境測定技術の開発や簡易測定法の普及の面では障害となっているよ

うに思われる。

これに対し米国では、一定の基準に達した測定法を「公定法」として積極的に承認し、複数の測定法から選択できるようになっている。

例えばダイオキシン類の簡易測定法であるレポータージーンアッセイ法について、米国EPAでは早くも2000年には公定法として認めている。米国の環境測定機器開発の新興企業であるColumbia Analytical Services社（CAS）が開発した、生体検定法によるダイオキシン簡易測定法であるP450HRGSについて、公定法（EPA TEST METHOD4425）として認定したのである。EPAではダイオキシン類の測定法としてGC／MS法による厳密な測定法も公定法として認められており、ユーザーは自由に測定法を選ぶことができる。このため米国では、スクリーニング手段として簡易測定法が多く用いられているほか、NOAA（海洋大気局）などの公機関であっても、公式の測定法として簡易測定法を利用している。

我が国において環境測定の機会が増えるにつれて、今後は事例に応じた特徴が、環境測定に求められていくものと考えられる。

こうした状況を鑑みて、環境測定技術の向上と簡易測定の普及のためには、我が国においても公定法のあり方に関する見直しが必要であると考える。まず、ダイオキシン類だけにとどまらず、精度の高い簡易測定法については、より多くの物質について積極的に公定法として採用するための検討が求められる。第3章で検討したとおり、すでに環境測定の少なからぬ分野で精度の高い簡易測定法が用いられているが、ほとんどの簡易測定法は公定法を補助するための非公式の測定法であり、公定法としてはまだ認められていないものがほとんどである。公定法においてユーザーが選択可能な測定法が増えることで(米国型)、より優れた環境測定の技術開発が促進されるであろう。

次に、従来の「公定法とそれ以外」という分類ではなく、公定法に準ずる環境測定として、簡易測定法という新たなカテゴリーを作るための検討が必要だろう。公定法は従来通り精密性と厳格性を重視する一方で、簡易測定法の測定結果の迅速性や測定コストの低廉性に着目し、中小企業の測定や企業の自主測定に活用することなどを目的として、実用性の高い測定法を国が検証又は認定することで信頼性を高めるものである。

このように従来の公定法と簡易測定法のそれぞれの長所を活用することで、環境測定の効果が充分に発揮され、ひいては環境負荷物質の削減に大きく貢献していくことが期待される。

参考資料

EPA　Method 4025

イノムアッセイによるポリ塩化ジベンゾジオキシンとポリ塩化ジベンゾフラン（PCDD/PCDF）のスクリーニング

1.0　目的と適用

1.1　メソッド 4025 は、土壌中の 500 ppt (pg/g)のポリ塩化ジベンゾジオキシンとポリ塩化ジベンゾフラン（PCDD/PCDF）を分析するための手法である。メソッド 4025 は、PCDD/PCDF に特異的なポリクローナル抗体を含むエンザイム･イムノアッセイ（EIA）の市販の検査キットを使用する。この EIA のキットは、毒性等価係数（TEF）との概算の相関において有毒な PCDD/PCDF 異性体に反応することにより、毒性等量(TEQ)に従って試料をスクリーニングするように設計されている。この検査では複数の異性体を認識することができ、TEF 値が高い異性体すなわち、2,3,7,8-四塩化ジベンゾ-p-ジオキシン（2,3,7,8-TCDD）に相対して毒性が最も高い異性体を選択的に対象とする。最終的に測定される EIA の反応は、個々の異性体の反応を結合したものである。PCDD/PCDF のイムノアッセイ交差反応プロファイルが TEF 値と相関していることから、最終的に測定される EIA の反応は TEQ と相関する。詳細な交差反応プロファイルについては、表 2 を参照すること。

1.2　この方法のために EPA が評価した検査製品は、競合エンザイム･イムノアッセイを使用している。検体の特異的な化学的性質のために、この方法が他の 4000 シリーズのイムノアッセイ法と異なっていることに留意しなければならない。ダイオキシン分析の化学は、費用に加え、ダイオキシン/フランの分析（例えば、メソッド 8280/8290）と PCB の分析（例えば、メソッド 8082）間のターンアラウンド･タイム（往復の過程時間）の差異によって示されるように、より難しいものである。ダイオキシンは、4000 シリーズの他のターゲット検体の大半に比べて水溶性が 3～4 桁低い。加えて、感度のターゲットが PCB その他の検体に比べて数桁低い場合があるため、基質の濃縮係数が極度に大きくなる可能性があり、抽出物は概して部分的なクリーンアップを必要とする。

1.3　　試料の PCDD/PCDF 異性体組成は非常に多様であるといえる。PCDD/PCDF は様々な化学物質や燃焼プロセスによって無意図的に生成されるため、試料は通常では多数の異なる異性体の混合物を含有している。様々な発生源から採取した試料は、異性体の多様な混合物を含有しており、こうした混合物は個々の発生源内で一貫したものである。大半の試料においては、PCDD/PCDF の大量存在の大多数は試料全体の TEQ に大きく寄与することはない。また、大半の試料においては、TEQ の大多数に関与している PCDD/PCDF 異性体はほんの少数である。

1.4　　この方法が開発された検査キットの検出は、構造に基づいている。このイムノアッセイ･キットにおいて使用する抗体による強い認識には、概してダイオキシン/フランのコア構造と 2,3,7,8-塩素化パターンとの双方が必要である。例えば、検査における非毒性 PCDD/PCDF に対する反応は、これらがこの塩素化パターンから逸脱しているために大幅に低下する。2,3,7,8-TCDD に最も類似している PCB（PCB 77 および 126）の認識は、塩素が結合しているコア構造がダイオキシンやフランではないことから非常に限られる。コア構造と塩素化パターンの双方が変更されている場合、PCB 153 に関しては、検出可能な認識は全く存在しない。交差反応に関する詳細な情報については表 2 を参照すること。

1.5　　この検査製品のメーカーによって提示されている検出の上限は 4 pg の 2,3,7,8-TCDD であり、20 mg の土壌に相当する量の抽出物を用いた 500 ppt（pg/g）の TEQ における分析に十分である。この感度を裏付けるデータを表 1 に示す。

1.6　　このイムノアッセイは、TEF との相関において毒性 PCDD/PCDF 異性体に反応することにより、試料の TEQ を測定するように設計されている。試料間の精度の差異は、上述の異性体組成の多様性だけを理由として生じる場合がある。精度を最大化するには、ターゲット試料の母集団における異性体組成の多様性を理解しなければならない。最善の方法の成果が得られるのは、単一グループのすべての試料が可能な限り多数の特性（共通の汚染源、類似の異性体組成、類似の試料マトリックスなど）を共有する場合である。

1.7　　この方法の採用に先立ち、品質管理手法、QC 合格判定基準の策定、計算、

および全般的ガイダンスについての追加情報を得るために、全般的分析（例えば、メソッド 3500、3600、4000、5000、8000 など）において採用されている可能性のある各種手順に関する基本方法を参照するよう、分析者に勧める。分析者はまた、方法、装置、原料、試薬、補給品などの選択における所望の柔軟性に関するガイダンス、ならびに採用される手法が関心のある検体にとって、関心のある基質内で、および懸念されるレベルにおいて適当であることを分析者が立証する責任に関するガイダンスを得るために、マニュアルの冒頭にある但し書きおよび第 2 章における情報を参照する必要がある。

加えて、規則において明示的に義務付けられている場合を除いては、SW-846 の各方法の使用は連邦政府による検査要件に応じて強制されて*いない*ことを、分析者およびデータ利用者に通知する。この方法に記載されている情報は、分析者および規制された団体が対象とする用途に適合したデータ品質目標を達成する結果をもたらすために必要な判断を下す際に用いるべきガイダンスとして、EPA によって提供されている。

1.8　この方法の利用は、イムノアッセイ法の性能および解釈において適切に経験を積み、かつ訓練された分析者による、もしくはそのような分析者の監督下における利用に限られる。個々の分析者は、この方法を使用して受け入れ可能な結果をもたらす能力を実証しなければならない。

2.0　方法の概要

2.1　試料の用意と分析手順は、メーカーの説明書に記載されている。加えて、この方法のための検査キットは市販されており、この方法を開発するために用いられたキットの説明書はウェブアドレス：www.cape-tech.com からダウンロードできる。この方法が開発された検査キットを使用し、以下に示すステップに従うこと。

2.2　土壌試料に硫酸ナトリウムを加え、混ぜ合わせる。この土壌試料にジメチルホルムアミド（DMF）を加え、2 時間にわたり揺さ振ることによって土壌を抽出する。表面に浮かんだ DMF 抽出物を除去し、DMF 抽出物は、室温で数週間から数カ月間にわたって安置する。

2.3　化学酸化によって妨害を除去する。DMF抽出物のアリコートにヘキサンを加えた後、濃縮H_2SO_4（発煙硫酸）内で 15%のSO_3を用いて処理する。ヘキサンの上清を除去し、水混和性の有機溶剤溶液に交換する。このヘキサンを用いる発煙硫酸クリーンアップは大半の試料にとって十分であるが、大量の不揮発性脂肪族油を含有する試料の場合などには、特定の状況では追加のクリーンアップ措置が必要となることもある。そのような土壌のDMF抽出物を発煙硫酸によって洗浄する場合、この油が酸化しないようにヘキサンの蒸発後に残存し、EIAの最初の培養に取り込むと二相系を形成する。そのようなEIA試料はオパール色すなわち乳白色に見え、二相系は抗体による検体の捕獲を妨げるために、結果は無効となる。こうした試料については、DMF抽出物の新たなアリコートを活性炭吸着によって洗浄する。この場合には、クリーンアップ手順における最後の溶剤はヘキサンではなくトルエンである。

2.4　ヘキサンまたはトルエン内の洗浄した試料を、EIA 分析のために水混和性の有機溶剤溶液に交換する。PCDD/PCDF の揮発度は非常に低いために、この溶剤の交換時に元の溶剤が蒸発した後に、小容量のキーパー（テトラエチレン・グリコール［TEG］内のトリトン X-100 洗剤）内で保持される。この溶液を希釈するためにメタノールを添加し、メタノール-TEG-トリトン混合物を EIA の試験管に直接に加える。メタノール内の 2,3,7,8-TCDD の溶解度について説明書に示されている値は 10 ppm であり、これはこの方法の開発に用いられたキットについて推奨されている最高水準の濃度よりも 5000 倍高いということに注目すべきだ。さらに、PCDD/PCDF の溶解度は TEG とトリトン X-100 を加えることによって大幅に向上する。

2.5　負の制御の標準すなわち調合した試料の正確に測定した量を、表面に抗ダイオキシン抗体を固定化した試験管の中で水性試料の希釈剤と混合する。この混合物を、メーカーの説明書に記載されている温度と時間で培養する。

2.6　培養の後、抗体の試験管を洗浄し、リピーター分注器を使用して個々の試験管に 0.5 ml のホースラディッシュ・ペルオキシダーゼ（HRP）・コンペティター・コンジュゲートを加える。結合した PCDD/PCDF は、試料の PCDD/PCDF 含有量に比例して抗体のダイオキシン結合部位を占め、コンペティターHRP コンジュゲートの結合を妨げる。短時間の培養の後、非結合コンジュゲートを除去し、試験管を十分に洗浄する。

2.7　発色 HRP 基質と過酸化水素の溶液を試験管に加える。発色は酵素濃度に正比例し、元の試料の PCDD/PCDF 濃度に反比例する。発色の量を固定するために、リピーター分注器を使用して個々の試験管に停止液を加える。

2.8　450 nm における光学濃度を測定するために、試験管リーダーまた分光光度計を使用して試験管を分析する。この検査は、試料から発生される信号を測定することと、同時に検査された標準によって作成された用量反応曲線から濃度を判定することによって解釈する。

3.0　定義

イムノアッセイの基本用語についてはメソッド 4000 を参照し、手法特定の用語についてはこの方法の末尾にある用語集を参照すること。さらに、用語および頭字語の SW-846 の章を参照し、潜在的に適用可能な定義についてはメソッド 8280 と 8290 を参照すること。

4.0　干渉

4.1　この方法を開発するために使用されたキットにおいて言及されている抗ダイオキシン抗体は、様々な親和性をもつ様々な PCDD/PCDF 異性体に結合する。この検査の特異性は、主として 3～6 の塩素を含む PCDD/PCDF についてであり、特に 2,3,7,8 塩素化異性体を優先している。2,3,7,8-TCDD に関する検査の認識を示す交差反応データを表 2 に記載する。これらのデータは、非常に制約された認識プロファイルを実証しており、特定の結合による正の干渉の可能性が非常に限られていることを示している。負の干渉は、抗体の検体結合部位に結合していない物質による検体可溶化に対する間接作用によって生ずる可能性がある。この方法に必要とされる試料の準備・クリーンアップ手順は、酸化しやすい有機化合物をすべて除去することにより、正と負の干渉が生ずる可能性を低減する。やはり抽出溶剤によって抽出される発煙硫酸に対して耐性のある物質も、同様に干渉を生ずる可能性がある。このような物質は、2.3 で言及した追加のクリーンアップ措置によって除去することができる。

4.2　　このイムノアッセイにおいて使用される抗体は、質量ではなく構造に基づいて PCDD/PCDF 異性体を認識する。そのため、内部標準の標識が付いた従来の安定同位体は、天然物質として検出される。内部標準の標識が付いた典型的なレベルの従来の安定同位体は、EIA に使用することができない。内部標準の標識が付いた質量に関する特定の勧告については、メーカーの説明書を参照すること。

5.0　　安全性

5.1　　この方法は、この方法の利用に伴う安全性の問題すべてに対応しているわけではない。利用者は、安全な作業環境と、この方法に記載されている試薬の安全な取扱いに関する OSHA 規則の最新情報ファイルを維持する責任を負う。これらの分析に従事するすべての人員が製品安全データシート（MSDS）の参照ファイルを利用できるようにしなければならない。

5.2　　市販の検査キットを使用するのは、適切な実験室環境において適正な訓練を受けた人員に限らなければならない。

5.3　　PCDD/PCDF、PCDD/PCDF を含有する溶液、および潜在的に汚染されている試料を、有害物質として取り扱うこと。

5.4　　手袋、適切な保護衣、および必要に応じて有害物質を封じ込めて処理する手段を使用すること。

5.5　　ダイオキシン含有物質の取扱い、分析、輸送に関する許可（必要な場合）を得ること。

5.6　　停止液は 1N 塩酸である。慎重に取り扱うこと。

5.7　　発煙硫酸には腐食性と吸湿性がある。取扱いおよび保管の指示に注意深く従うこと。

6.0　　　装置および供給品

6.1　　個々の市販の検査製品は、この検査の完了を成功させるために必要な装置、器具、物質を供給または指定しているであろう。大半の検査製品は、固定化抗体が入っている試験管やプレート、免疫化学的試薬など、イムノアッセイに特有の供給品を提供している。異なる検体の検査製品や異なるメーカーの検査製品によって提供されている装置、供給品、試薬を混合してはならない。検査製品は、ロット特有の基準でメーカーによって評価されている免疫化学的試薬を含んでいる。メーカーによって明示的に許可されている場合を除いては、あるロットの試薬を別のロットの試薬と混合してはならない。必要とされる可能性があるが検査製品に同梱されていないその他の装置には、精密分注装置やボルテックス・ミキサーといった共通の実験室アイテムがある。

6.2　　装置の必要条件に関する追加情報は、該当するメーカーの説明書に示されているか、またはメーカーのウェブサイトからダウンロードしたり、電子メールによって入手したりすることができる。

6.3　　下記に挙げるイムノアッセイ検査製品は EPA に提出され、同庁によって評価された結果、SW-846 に取り込まれるために必要な性能仕様に適合していると判定された。その他の検査製品が EPA によって評価された後に同等の性能を提供すると判定されれば、この方法における性能仕様に適合する能力のある検査製品に関する情報が固定廃棄物局によって入手できるようになるであろう（参照：
http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/kits.pdf）。ただし、この手続は、追加の検査製品に関する情報を取り込むためだけに改正されるのではない。この方法に関連する製品の解説・資料のリストは以下に示すメーカーの説明書に記載されている。

DF1 High Performance Dioxin/Furan Immunoassay Kit（CAPE テクノロジーズ）、
www.cape-tech.com

7.0　　　試薬と基準

7.1　すべての検査において試薬用の化学物質を使用しなければならない。米国化学会の分析用試薬委員会の仕様を入手できる場合には、特に別の指定がない限り、すべての試薬は当該仕様に準拠しなければならない。判定の精度を低下させることなく使用を許可するのに十分に高い純度であることが最初に確認されることを条件として、他の試薬を使用することもできる。

7.2　装置と供給品については、市販の個々の検査製品が検査の完了を成功させるために必要な試薬を供給または指定することになる。これには、イムノアッセイにおいて用いられる口径測定器（標準器）が含まれる。試薬に関する詳細情報は、メーカーの説明書に記載されている。6.1 で述べたように、異なる検体の検査製品や異なるメーカーの検査製品によって提供されている装置、供給品、試薬を混合してはならない。メーカーの説明書に従ってすべての試薬と標準器を保管すること。また、該当する場合には、メーカーによって指定された使用期限が切れている試薬や標準器を廃棄すること。

8.0　試料の収集・保管

試料の収集、保存および保管の要件は EPA のプログラムによって異なる場合があり、所定の汚染物質に関する順守監視を義務付ける規則やプロジェクト計画書に明記されている可能性がある。そのような要件が規則に明記されている場合には、当該規則に従うこと。特定の規則による要件が定められていない場合には、以下に示す情報をガイダンスとして用いることにより、試料の収集、保存および保管の要件を判断すること。

8.1　試料の収集

イムノアッセイの検査製品で使用する試料は、非常に微量である。したがって、試料の収集手順では、試料が発生源を代表するものであることを確保するために必要な量と手順に焦点を当てなければならない。

8.1.1　PCDD/PCDFの分布は極めて不均質な場合がある。分析者は、土壌試料が均質であり、かつ、採取されるエリアを代表するものであることを確保する責任を負う。イムノアッセイの分析に選定されるサブ試料は、そのサイトから採取される試料を

代表するものでなければならない。水分含有量は、試料の容器内に淀んだ水が存在しないように十分に低くなければならない。これが不可能な場合には、二段抽出のために均質化する前に淀んだ水を除去しなければならない。

8.2　抽出物の保持期間

試料抽出物は、2 °C～6 °C（36 °F～43 °F）の温度範囲で密封したガラス瓶に保管すると 3 カ月間までは安定である。室温で保管した場合には変化しやすくなる。3 カ月を超過した保持期間は、適切な性能データによって実証できる限り、許容することができる。

8.3　キットの保管および使用

8.3.1　検査キットの部品を冷凍したり 37 °C（99 °C）を超える温度にさらさないこと。

8.3.2　試験管の袋内の乾燥剤が青色でない場合には、キットを使用してはならない。
メーカーに連絡すること。

8.3.3　基質を直射日光にさらさないこと。

8.3.4　EIA の試験官に入れる前に基質が青色になっている場合には、使用してはならない。メーカーに連絡すること。

8.3.5　使用しないときは、検査キットのすべての部品を 2 °C～6 °C（36 °F～43 °F）で保管すること。

8.3.6　使用日または使用日の前夜には大気温度（20 °C～27 °C または 68 °F～81 °F）で保管することが望ましい。長期間にわたって大気温度で保管しないこと。

8.3.7　検査の開始前には、すべての試薬が大気温度（20 °C～27 °C または 68 °F～81 °F）に達するようにする。これには通常、推奨の保管条件

から室温で温度を上昇させるのに最短 60 分間を要する。ボトルや試験官の袋をキットの箱から取り出してある場合には、温度の上昇がより速くなる。

8.3.8　使用期限が切れた検査キットを使用しないこと。

8.3.9　ある検査キットのコンポーネントを別の検査キットのコンポーネントと一緒に使用しないこと。

9.0　品質管理

9.1　品質保証（QA）および品質管理（QC）に関するガイダンスについては、第 1 章を参照すること。個々の実験室は、正式な品質保証プログラムを維持する必要がある。実験室はまた、生成されたデータの品質を立証する記録を保持する必要もある。すべてのデータシートと品質管理データを参照または検査のために保持する必要がある。QC ガイドライン間に矛盾が存在する場合には、方法特定の QC 基準が技術特定の基準と第 1 章に記載されている基準に優先し、技術特定の基準は第 1 章における基準に優先する。

9.2　分析者は、試料を処理する前に、試料と試薬に接触している装置のすべての部分に干渉が存在しないことを実証する必要がある。これは、メソッドブランクの分析によって遂行する。試料を抽出、クリーンアップ、分析するたびに、また、試薬に変化が生じたときに、実験室の慢性汚染の防止策として関心のある化合物のメソッドブランクを用意して分析する必要がある。

9.3　メソッドブランク、マトリックスのスパイク試料、または複製試料に使用する分析手順（11.0 を参照）は、実際の試料に使用するものと同一でなければならない。この方法を使用してクリーンアップする試料抽出物の場合には、関連する品質管理試料もまた、このクリーンアップ方法によって処理しなければならない。

9.4　この方法を開発するために使用された市販の検査製品は、性能に基づいた分

析手法を示している。したがって、メーカーの取扱説明書や仕様書に厳密に従うことが不可欠である。その検査製品に特定の品質管理手順に適合した検査製品の使用に関するメーカーの取扱説明書に従うこと。品質管理要件についての以下の記述は、分析者によるメーカーの取扱説明書の知識・理解に大きく依存している。

9.5　検査手順の各段階全体を通して厳しい品質保証プロトコルを維持する必要がある。様々な QA アクションが、このプロセスの各時点において失敗がないかどうか確認するものである。内部標準の標識が付いた従来の同位体を除いて、複製、検査試料、標準物質、その他の QA 試料や方法をこのキットで使用することができ、また使用する必要がある。このイムノアッセイにおける抗体は、質量ではなく構造に基づいて PCDD/PCDF 異性体を認識する。したがって、内部標準の標識が付いた従来の安定同位体は、天然物質として検出されるため、この方法で使用することができない。

9.6　この方法に伴う通常的な品質管理手順には、標準試料、マトリックスブランク試料、スパイク試料、実験室管理試料、メソッドブランク、複製の分析などがある（メーカーによって指定されている）。これらの分析はすべて、例えば同一バッチの試料の一部として、同時に実行しなければならない。1 バッチの試料は、同時に用意して分析する最大 20 フィールドの試料、または単一の検査製品を使用してメーカーによって指定されている標準、管理、その他の分析とともに分析できる最大数の試料のうち、いずれか少ない方で構成される。バッチには、メーカーによって指定されている複製の分析に加え、この手順で指定されている追加の品質管理検査をすべて含まなければならない。

9.7　その他の品質管理の考慮事項

9.7.1　使用期限が切れた検査製品を使用しないこと。

9.7.2　異なる検体の検査製品や異なるメーカーの検査製品によって提供されている装置、供給品、試薬を混合しないこと。

9.7.3　メーカーによって指定されている保管温度と使用温度の範囲内で検査製品を使用すること。

10.0　較正と標準化

較正と標準化に関する情報については、メーカーの取扱説明書を参照すること。

11.0　手順

使用する検査キットに関するメーカーの取扱説明書に従うこと。

12.0　データの分析と計算

12.1　検査製品、試薬および供給品の特定の形式と同様に、必要な計算の仕様はメーカーによって異なる可能性がある。検査製品によっては、光学濃度読取機や分光光度計などの測定装置を提供しているものや、必要な計算すべてを実行するためのソフトウェアを梱包しているものもある。一方では、検査製品とともに提供される場合もあれば提供されない場合もある方眼紙を使用して手作業で結果を作図し、検量線からの補間によって試料の結果を判定することを、分析者に要求する検査製品もある。いずれの方法を用いるとしても、実験室の記録（ベンチの記録その他）は、結果が得られた方法を明確に表示しなければならない。個々の判定に特定の記録は、ハードコピーであるか電子形式であるかにかかわらず、結果を立証するために実験室で保持しなければならない。

12.2　検査製品のすべての結果の計算に関するメーカーの指示に従うこと。各バッチの試料について、EIA の実行と同時に生成された検量線を使用すること。

13.0　方法の性能

13.1　性能データおよび関連情報は、添付文書の中でメーカーによって提供されている。

13.2　表 1 に示すのは、QA 受け入れ範囲を含む、10 カ月間の 2,3,7,8-TCDD 標

準についての累積反応データである。

13.3　表 2 に示すのは、2,3,7,8-TCDD に相対した様々な PCDD/PCDF および PCB 異性体の交差反応の要約である。

13.4　表 3 及び 4 に示すのは、2 カ所の汚染されたサイトから採取した土壌試料に関する GC-MS とイムノアッセイ間の相関データである。

13.5　表 5 に示すのは、500 pg/g の目標レベルに近いレベルでスパイクした陰性の土壌抽出物のスクリーニング分析のデータである。

13.6　表 6 に示すのは、13.5 で言及したスクリーニング分析の精度データの要約である。

14.0　汚染防止

14.1　汚染防止には、発生地点において廃棄物の量および/または毒性を削減したり除去するあらゆる手法が含まれる。汚染防止の多数の機会が実験室の作業に存在している。EPA は、環境管理手法の優先階層を確立しており、汚染防止を第 1 選択肢の管理オプションとしている。実験室の人員は、可能であれば必ず、廃棄物発生に対処するために汚染防止手法を用いる必要がある。発生源において廃棄物を削減することが不可能である場合には、同庁は次の最良の選択肢として再生利用を推奨している。

14.2　実験室や研究機関に適用できる汚染防止に関する情報については、米国化学会の政府関係・科学政策部門、1155 16th St., N.W. Washington, D.C. 20036, (202) 872-4477 から入手できる Less is Better: Laboratory Chemical Management for Waste Reduction を参照すること。

15.0　廃棄物管理

米国環境保護庁は、実験室の廃棄物管理実践が適用法令に従って行われることを義務付けている。同庁は、フードやベンチの作業からのあらゆる放出を最小化・抑制することにより、また、下水排出の許可・規則の文面および実質や、固形・有害廃棄物の規則、特に有害廃棄物の識別規定や埋立処分規制に従うことによって、大気、水、土壌を保護するよう、実験室に強制している。廃棄物管理に関する詳細情報については、14.2 で記載した宛先の米国化学会から入手できる *The Waste Management Manual for Laboratory Personnel* を参照すること。

16.0　参考文献

1.　DF1 High Performance Dioxin/Furan Immunoassay Kit（CAPE テクノロジーズ）、www.cape-tech.com

2.　CAPE Technologies Application Notes および関連の製品説明書

3.　Carlson, Robert, E., Harrison, Robert, O, Measurement of PCDD/F TEQ by Immunoassay: Concept Development and Validation. Organohalogen Compounds, vol. 5, ストックホルム、スウェーデン（1998）

4.　Harrison, Robert, O., Carlson, Robert, E., Measurement of PCDD/F TEQ by Immunoassay: Demonstration Using Real World Samples, Organohalogen Compounds, vol. 5, ストックホルム、スウェーデン（1998）

5.　Harrison, Robert, O., Role of Quality Assurance in Immunoassay Methods Used for Field Screening. Immunochemical Technology for Environmental Applications, 米国化学会、ワシントン DC（1997）

6.　Van den Berg, et. al, Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. Environmental Health Perspective, 106 (12), 775-792, 1988

17.0　表、図、フローチャート、検証データ

以下の頁には、この方法によって引用されている各表を掲載する。

表 1

EIA 基準曲線の感度と再現性

基準の数値	1	2	3	4
規格における 2378-TCDD ng/mL（EIA チューブごとに 50mL）	0.064	0.2	0.64	2
EIA チューブあたりの 2378-TCDD pg	3.2	10	32	100
負の制御の平均パーセント（%NC）	87	66	41	29
標準偏差（SD）	6	7	7	6
平均範囲±2SD	74-99	51-80	27-55	17-40

※　データは 2,3,7,8-TCDD 規格の 10 カ月以上の蓄積された反応である。サンプルマトリックスは存在しなかった。合計 41 の検査は、4 つの異なった研究室で行われた。検出限界は 3.9±1.4pg/チューブ（平均±SD）、曲線の中間点は 21.9±7.4pg/チューブ（平均±SD）だった。

表 2

EIA の特異性

化合物	交差反応パーセント
毒性のあるダイオキシン異性体	
2,3,7,8-TCDD	100
1,2,3,7,8-PeCDD	105
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.6
1,2,3,6,7,8-HxCDD	7.9
1,2,3,7,8,9-HxCDD	39

1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.7
OCDD	＜0.001
毒性のあるフラン異性体	
2,3,7,8-TCDF	20
1,2,3,7,8-PeCDF	4.6
2,3,4,7,8-PeCDF	17
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.0
1,2,3,7,8,9-HxCDF	3.3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	4.9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.02
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.9
OCDF	＜0.001
その他のPCDD/F異性体	
2,3-ジクロロジベンゾ-p-ジオキシン	0.13
2,7-ジクロロジベンゾ-p-ジオキシン	0.003
2,3-ジクロロジベンゾフラン	0.02
2,7-ジクロロジベンゾフラン	＜0.002
2,3,7-トリクロロジベンゾ-p-ジオキシン	24
2,3,8-トリクロロジベンゾフラン	0.26
1,2,3,4-TCDD	＜0.001
1,2,3,4-TCDF	＜0.001
1,3,6,8-TCDD	0.05
1,3,6,8-TCDF	0.007
PCB	
3,3',4,4'（PCB 77）	0.4
3,3',4,4',5（PCB 126）	0.5
2,2',4,4',5（PCB 153）	＜0.1
3,3',4,4',5,5'（PCB 169）	＜0.1
アロクロール 1254	＜0.1

※ 反応曲線は異性体ごとに用意された。交差反応パーセント＝{(2,3,7,8-TCDD 150）÷(異性体 150)} × 100。それぞれ少なくとも 4 つの集中を含んでいて、値は 2～4 つの

独立している曲線に基づいている。

表 3

イムノアッセイスクリーニング分析と HRGC-HRMS 法によって測定される TEQ の相関関係

サンプル ID	ppt TEQ	EIA 結果
1	94338	CP
2	1528119	CP
3	234492	CP
4	822885	CP
5	73750	CP
6	4733	CP
7	39	CN
8	6278	CP
9	276	FP
10	2390	CP
11	2101	CP
12	30	CN
13	14	CN
14	210	CN
15	5860	CP
16	2191	CP
17	343	FP
18	18	CN
19	25	CN
20	70	CN
21	599	CP
22	217	CN

23	27	CN
24	43	CN
25	18	CN
26	18	CN
27	14	CN
28	26	CN
29	13	CN
30	14	CN
31	11	CN
32	579	CP
33	220	CN
34	13	CN
35	1501	CP
36	3702	CP
37	248	CN
38	216	FP
39	1088	CP
40	1210	CP
41	13	CN
42	451	CN
43	16	FP
44	105	CN
45	16	CN
46	10	CN
47	211	FP
48	1725	CP
49	41	CN
50	551	CP
51	622	CP
52	26856	CP
53	2122	CP
54	24	CN

55	31	CN
56	31	CN

※ DF1 高性能ダイオキシン/フランイムノアッセイキットのメーカーの使用説明書に従って、サイト1から56個の土壌サンプルが分析された。経験値として定められている校正係数1.07が、全てのEIA結果に適用された。区分結果は、正確な陰性反応（Correct Negative: CN）が29、不正確な陰性反応（False Negative: FN）が0、正確な陽性反応（Correct Positive: CP）は22、不正確な陽性反応（False Positive: FP）は5であった。

表4
イムノアッセイスクリーニング分析とHRGC-HRMS法によって測定されるTEQの相関関係

GC-MSによるppt	EIA 工程 1	EIA 工程 2
2730	CP	FN*
470	FP	FP
65	CN	CN
1400	CP	CP
70		CN
4900	CP	CP
245		FP
7300	CP	CP
365		CN
360	CN	CN
140000	CP	CP
7000		CP
33	CN	CN
990	CP	CP
4100	CP	CP
205		CN
360	CN	CN
65	CN	CN

＊ 較正調整のない実際の値は 497ppt であった。18 サンプルの中、CN が 8、CP が 7、FP が 2、FN が 1 であった。

※ DF1 高性能ダイオキシン/フランイムノアッセイキットのメーカーの使用説明書に従って、サイト 2 から 18 個の土壌サンプルが分析された。較正調整係数は、EIA 結果に適用されなかった。これらのサンプルのいずれも EIA 解析の前に追加クリーンアップを必要としなかった。数日後に、18 の DMF 抽出物のうち 13 アリクオーツが、第 2 の EIA で酸化され、集中は新しい曲線に基づいて計算された。13 組の複製の ppt 値の平均変動係数は 35%であった。

表 5

不正確な陽性反応及び陰性反応割合の例

		スパイクレベル			
		250ppt スパイク	酸化複製	1000ppt スパイク製	酸化複
サンプル番号	EIA 複製	1	2	1	2
13	1	CN	CN	CP	CP
	2	CN	CN	CP	CP
18	1	CN	CN	CP	CP
	2	CN	CN	CP	CP
19	1	CN	CN	CP	CP
	2	CN	CN	CP	CP
25	1	CN	CN	CP	CP
	2	CN	CN	CP	CP
27	1	CN	CN	CP	CP
	2	CN	CN	CP	CP
28	1	CN	CN	CP	CP
	2	CN	CN	CP	CP
29	1	CN	CN	CP	CP
	2	CN	CN	CP	CP
30	1	CN	CN	CP	CP

	2	CN	CN	CP	CP
31	1	CN	CN	CP	CP
	2	CN	CN	CP	CP
34	1	CN	CN	CP	CP
	2	CN	CN	CP	CP
41A	1	CN	CN	CP	CP
	2	CN	CN	CP	CP
41B	1	CN	CN	CP	CP
	2	CN	CN	CP	CP
45	1	CN	CN	CP	CP
	2	CN	CN	CP	CP
46*	1	CN*	CN*	FN*	FN*
	2	CN*	CN*	FN*	*FN*
46(酸化×2)	1			CP	
	2			CP	

FN/FP結果に関する概要（サンプル46の重複酸化データに基づく）

正確な陰性反応：52　　正確な陽性反応：54

不正確な陽性反応：0　　不正確な陰性反応：0

※ 負の土壌抽出物の不正確な陽性反応及び不正確な陰性反応データは、500ppt決定レベルで折れ曲がっている。GC-MSで10～26pptから変化するサイト1の土壌抽出物の14こが、オリジナルサンプルと同等なレベルの250と1000pptで2,3,7,8-TCDDとともに折れ曲がっていた。DF1高性能ダイオキシン/フランイムノアッセイキットのメーカーの使用説明書に従って、抽出物はEIAによって酸化され、分析された。各試験の結果は、メーカーの使用説明書に従って計算された。両方のレベルで折れ曲がるDMFから成るコントロールは、スパイク回復を修正するために各試験に処理されて使用された。各EIA複製のppt値は、500pptと同等またはそれ以上の場合は陽性として記録され、500pptより少ない場合は陰性と記録される。サンプル41Aと41Bは全体の色と粒径に基づいて異なってみられたフィールド複写だった。46抽出物は、色は黒に近く不透明であった。サンプル46*の初期データは高いスパイクレベルで不正確な陰性反応を示していた。最初の酸化後の酸性相の黒い外観は、2番目の酸化が他のサン

プルと同レベルに干渉を引き下げることが必要であることを示した。サンプル 46 の分析は、最初にヘキサン表面に浮かぶことの 2 番目の酸化を使用して繰り返された。2 番目の相の外観は他のサンプル同様であった。

表 6

精度と精度データの例

A. DMF コントロールからの量的な ppt データの概要		
スパイクレベル	2	1000ppt スパイク
試行の数	4	5
試行の平均の平均±SD（ppt）	271±74	957±174
ppt の変動係数	27%	18%
B. スパイクされた抽出物からの量的な ppt データの概要(サンプル 46 データは 2×酸化だけを含んでいる)		
スパイクレベル	250ppt スパイク	1000ppt スパイク
各 EIA 複製の数	54	56
総合的な平均±SD（ppt）	266±61	984±356
ppt の変動係数	23%	36%
C. 試行内の ppt の変化の係数（全ての EIA 複製が各試行の各スパイクレベルで複写する）		
	スパイクされた抽出物	DMF コントロール
試行の数	9	9
試行%cv 値内の平均	18%	15%
D. EIA 複製精度の概要（両方のスパイクレベルは結合した）		
	スパイクされた抽出物	DMF コントロール
EIA 複製組の数	57	11
全 EIA 複製%cv 値の平均	10%	13%

※ 表 5 の不正確な陽性反応及び不正確な陰性反応実験からの精度と精度における量的なデータの合計。データは別々の 5 日間のそれぞれの 5 つの試行の 4 つのパラメタ曲線と計算された ppt 値に基づいている。A 部分と B 部分に示される精度と正確さはここで説明された半量的なスクリーニング法を支持している。また、これらのデータは十分な品質保証のサンプルで、ある状況におけるテストの量的な使用を支持している。B 部分に関するデータが 14 の異なった土壌及び本質的な方法の可変性の中に変化量を

含んでいるのに注意すべきである。C 部分と D 部分に示される精度データは、規格とサンプルのために非複製サンプル酸化と非複製 EIA チューブに基づくスクリーニング分析法を支持する。

用語集

異性体 ― 同一の基底構造において異なる数や配置の塩素（または他の単一の原子置換基）を含む化合物。例えば、ダイオキシンの異性体はすべて同一のポリ塩化ジベンゾダイオキシンを含むが、異なるレベルおよび異なる配置で塩素化されている。

キーパー ― 試料の蒸発中に検体を溶液内に保持するために用いる高沸物質。GC 法においては、通常ではテトラデカンまたは同類の炭化水素である。この方法においては、EIA 分析を行う目的で試料を非分極性溶剤から水溶液系に交換するために洗剤と高沸グリコールの合成を使用する。

TEF（毒性等価係数）― 最も毒性が強い異性体である 2,3,7,8-四塩化ダイオキシン（2,3,7,8-TCDD）に相対した、いくつかのハロゲン化アリール炭化水素に与えられる毒性値。

TEQ（毒性等量）― 個々の異性体の濃度と様々な TEF 値の双方から成る毒性加重濃度。TEF 値を割り当てられているすべての異性体について、TEQ = Σ（異性の濃度×異性体の TEF）として計算する。

参考文献

安倍英雄（2004）『窒素・リン簡易測定法追加公示の経緯と測定法の概要』（「環境管理」2004 年 7 月号）

環境省（2004）『ダイオキシン類の測定における簡易測定法導入のあり方について（答申）』

経済産業省・環境省（2005）『低濃度 PCB 汚染物に関する測定法調査中間報告書』（低濃度 PCB 汚染物対策検討委員会・測定法ワーキンググループ）

黒澤茂（2003）『水晶振動子式ダイオキシン類の迅速・簡易測定法』（「環境管理」2003 年 3 月号）

(社）におい・かおり環境協会(2003)『臭気簡易評価技術の活用に関する報告書』

須藤欣一（2004）『ダイオキシン類生物検定法の技術評価と制度的位置づけの検討』（「資源環境対策」2004 年 8 月号）

電力中央研究所(2003)『抗原抗体反応を応用した重金属簡易測定法の開発』電力研究所研究年報 2003 年度版　pp.88-89

村井政志（2004）『環境測定分析分野における簡易法の動向と諸問題』（「資源環境対策」2004 年 8 月号）